

Äthylenhydrierung an dotierten Mischkatalysatoren

von

GEORG MUTZBAUER

=

1961

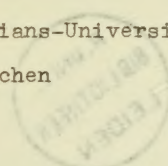


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555212_0022

ÄTHYLENHYDRIERUNG AN DOTIERTEN
MISCHKATALYSATOREN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt

von

Georg Mutzbauer

aus

Schwandorf



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Mai 1961

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 20.8.1958 bis 1.11.1960 im Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität zu München ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab
möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des interessanten Themas und seine vielseitige Förderung meinen ergebensten Dank aussprechen.

Außerdem möchte ich hier dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie für die Überlassung eines Stipendiums danken, welches mir die ungestörte Beendigung dieser Arbeit ermöglichte.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	Seite
1 Einleitung und Problemstellung der Arbeit	1
2 Experimenteller Teil	4
21 Beschreibung der Apparatur	
211 Hochvakuumapparatur	
212 Beschreibung des Meßteils	
213 Die Thermosyphonheizung	8
22 Reinigung der Ausgangsstoffe	
221 Reaktionsgase	
2211 Wasserstoff	
2212 Äthylen	9
222 Reinigung der Ausgangsstoffe für die Katalysator- herstellung	
2221 Nickelnitrat	
2222 Zinknitrat	10
2223 Lithiumnitrat	
2224 Galliumnitrat	
23 Herstellung der Katalysatoren	
24 Zur Meßtechnik	11
241 Störungen und deren Überwindung	
2411 "Vergiftungserscheinungen"	
2412 Regeneration	14
2413 Induktionsperiode	
2414 Toträume des Thermosyphons	15
242 Ausführung der Messungen	
2421 Normalbedingungen	
2422 Gang einer Messung	
2423 Auswertungsbeispiel	16
243 Fehlerbetrachtung	18
2431 Meßfehler	
24311 Manometerablesung	
24312 Zeitfehler der Manometerablesung	
24313 Toträume des Thermosyphons	
24314 Reaktionstemperaturschwankungen	
24315 Zusammenfassung der Meßfehler	19
2432 Unkontrollierbare Fehler	

	Seite
24321 Diffusionshemmung	19
24322 Zirkulationshemmung	
24323 Heißlaufen des Kontaktes	
24324 Aktivitätsschwankungen des Kontaktes	
24325 Alterung des Kontaktes	
24326 Induktionsperiode die nicht durch Zirkulations- hemmung bedingt ist	20
2433 Fehlerdiskussion der Bestimmung des Adsorptions- koeffizienten des Äthylens	
25 Meßergebnisse	21
251 Beispiel für Alterung und Induktionsperiode	
252 Scheinbare Aktivierungsenergien an Li- u. Ga-dot. Kontakten	24
2521 Zusammenstellung der wichtigsten Meßergebnisse	24
2522 Zur scheinbaren Aktivierungsenergie	30
253 Kinetik der Äthylenhydrierung an diesen Kontakten	31
2531 Allgemeines zur gewählten Kinetik und zur Berechtigung diese anzuwenden	
2532 Bestimmung des Adsorptionskoeffizienten des Äthylens	35
25321 Zur Genauigkeit der Bestimmung des Adsorptions- koeffizienten des Äthylens	38
2533 Adsorptionswärmen des Äthylens an Li- und Ga-dot. Kontakten	39
2534 Berechnung von q_k an Li- und Ga-dot. Kontakten	43
3 Theoretische Diskussion der Meßergebnisse	47
31 Allgemeines zur angewandten Kinetik	
311 Diskussion der Geschwindigkeitsgleichung	
32 Änderung der Kinetik durch die Dotierung	48
33 Versuch einer Erklärung des Dotierungseinflusses	49
331 Elektronentheorie der Katalyse	
332 Die Elektronentheorie der Hydrierung	50
333 Mechanismus der Äthylenhydrierung	51
3331 Adsorption des Äthylens	

		Seite
3332	Adsorption des Wasserstoffs	
3333	Elementarakt der Äthylenhydrierung	52
334	Halbleitereigenschaften des Zinkoxydes	54
3341	Halbleitereigenschaften des reinen Zinkoxydes	
3342	Ableitung des Dotierungseinflusses	55
335	Kontakt Metall-Halbleiter	56
3351	Elektronische Verhältnisse des Kontaktes Metall-Halbleiter	
3352	Struktur meiner Katalysatoren	59
336	Untersuchung eines Modellkontaktes aus Chrom und Berylliumoxyd hinsichtlich des Träger- einflusses mit Röntgenkantenabsorption	64
337	Vergleich von Theorie und Experiment	
4	Anhang: Diskussion des Langmuir-Hinshelwood- Mechanismus	67
5	Zusammenfassung	70
6	Literaturverzeichnis	72

1 Einleitung und Problemstellung der Arbeit.

Die heterogene Katalyse war trotz ihres außerordentlichen technischen und wissenschaftlichen Interesses, und trotzdem sie schon von den Anfängen der modernen Chemie her bekannt war, lange Zeit eine reine Sache der Empirie. Erinnert sei an die Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch, für die tausende von Stoffen erprobt wurden, bis schließlich Eisen auf Aluminiumoxyd als Träger mit etwas Kaliumoxyd als bester Katalysator gefunden wurde. Dies deutet auf die großen Schwierigkeiten hin, die sich der Erforschung der heterogenen Katalyse entgegenstellen. Während sich heute noch viele Feinheiten der Erforschung widersetzen, ist doch das Bild der heterogenen Katalyse wenigstens in groben Umrissen einigermaßen klar geworden. Marksteine auf diesem schwierigen Weg waren die Arbeiten von Langmuir und Hinshelwood mit deren Anwendung der Adsorption auf die heterogene Katalyse, weiterhin die Ansichten von H.S. Taylor über die aktiven Zentren als besonders wirksamer Teil der Katalysatoroberfläche (1) und von A. Balandin (2) der geometrische Wechselwirkung zwischen Katalysator und Substrat in Betracht zog. Sehr befruchtend auf die Erforschung der heterogenen Katalyse wirkte die stürmische Entwicklung der Festkörperphysik durch bahnbrechende Arbeiten von Sommerfeld, Bethe, Schottky, usw. 1943 gelang es zum 1. Mal einen Zusammenhang zwischen Elektronentheorie der Metalle und deren Katalysatorwirkung zu finden, und zwar zeigte G.-M. Schwab (3 u.4) daß die Aktivierungsenergie der Ameisensäure-Dehydrierung in direktem Zusammenhang mit der Elektronenkonzentration der Hume-Rothery Phasen des Silbers, Kupfers und Goldes steht.

Auch bei Halbleiterkatalysatoren konnte ein lange vermuteter Zusammenhang zwischen Katalysatorwirkung und elektronischen Eigenschaften festgestellt werden. So ist allgemein bekannt, daß die Leitfähigkeit, Lumineszenz usw. der Halbleiter sehr empfindlich auf geringste Zusätze von Fremdstoffen reagiert. Die Arbeitsweise eines Transistors und Halbleitersgleichrichters wird nur durch "Verunreinigung" mit geringsten Mengen Fremdstoff ermöglicht. Auch in der Katalyse beeinflusst oft

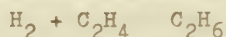
den Zusatz von geringen Mengen Fremdstoff, hier "Aktivator" genannt, die Katalyse oft entscheidend. So wiesen u.a. H. Hauffe, R. Glang u. H.J. Döggel (5) auf die Parallelität zwischen Halbleitereigenschaften und Katalysewirkung hin. G.-M. Schwab u. J. Block (6) fanden, daß die Aktivierungsenergie des N_2O - Zerfalls und der CO - Oxydation an ZnO und NiO sehr stark auf Zusatz von geringer Mengen anderswertiger Oxyde reagierte. Sie konnten dies mit der Elektronentheorie der Halbleiter und der chemischen Auffassung der Fehlordnung gut deuten.

Während durch diese und viele andere Arbeiten der elektronische Faktor in der Legierungs- und Halbleiterkatalyse eine große Bedeutung erlangt hat, ist eine außerordentlich wichtige Art von Katalysatoren, nämlich die Metall-Trägerkatalysatoren noch wenig unter diesen Gesichtspunkten betrachtet worden. Die sehr gute Wirksamkeit und Spezifität wird meist auf die große Oberflächenausbildung und kristallographische Stabilität des Metalles infolge der Trägerwirkung zurückgeführt (7). Einen interessanten Fall von Trägerwirkung konnte P.P. Weiss (8) zeigen, indem er bewiesen konnte, daß bei der Isomerisierung von n-Hexan durch einen Mischkatalysator von Platin auf saurem SiO_2 beide Stoffe je einen Teilschritt der Reaktion übernehmen. Wenn diese Trägerwirkungen auch vieles deuten können, scheint es doch angebracht, auch die elektronische Wechselwirkung zwischen Träger und Katalysator in Betracht zu ziehen. Den Einfluß der Unterlage auf einen Kontakt untersuchten erstmals Schwab, Rudolph und Post (9). Ebenso behandelten Schwab und Schultes (10) strukturelle Fragen der Oberfläche des Trägers. Sie fanden eine Aktivität, die über die der Einzelkomponenten hinausging. Ihre Deutung, die synergetische Verstärkung, dürfte die Wichtigkeit der Untersuchung der elektronischen Wechselwirkung zwischen Metall und Träger aufgezeigt haben. Die in diesem Institut ausgeführte Dissertation von W. Müller (11) zeigte eine deutliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Ameisensäuredehydratierung an Ag/MgO und Cu/MgO vom Träger. Diese Arbeiten geben Anlass zu den Untersuchungen von D. Schultze in diesem Institut (12 u.13), bei denen die Ameisensäuredehydratierung

an aufgedampften Ni, Cu und Ag-Filmen auf Aluminiumoxyd verschiedener Fehlordnung gemessen wurde. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie des HCOOH -Zerfalls und der Fehlordnung des Trägers gefunden und im Lichte der Halbleitertheorie qualitativ gedeutet werden. Das Ergebnis der Katalysmessungen konnte hierbei auch durch physikalische Untersuchungen, wie die Bestimmung der Lichtreflexion und des Magnetismus dieser Schichten, gestützt werden.

Diese interessanten Versuche an sozusagen physikalisch hergestellten Kontakten ließen es wünschenswert erscheinen, analoge Untersuchungen auch an chemisch hergestellten Kontakten weiterzuführen, weil sie in der Praxis ausschließlich verwendet werden. Mit diesem Problem befaßte sich meine Diplomarbeit (14) und die jetzt vorliegende Arbeit. Es wurden durch Reduktion hergestellte Nickel-Zinkoxyd-Mischkontakte, mit der Äthylenhydrierung als Testreaktion, untersucht. Zinkoxyd als Träger wurde verwendet, da es im Gegensatz zu Nickeloxyd nicht mit Wasserstoff reduzierbar ist und seine Halbleitereigenschaften gut bekannt und beeinflussbar sind. Die Äthylenhydrierung wurde wegen ihres eindeutigen Donatorcharakters als Testreaktion gewählt und weil die vorhandene Apparatur nur mit Gasen zu arbeiten gestattet. Auch zerstört im Gegensatz zu Ameisensäure diese Reaktion den Träger nicht. In meiner Diplomarbeit wurde eine Reihe von Katalysatoren untersucht mit dem Molverhältnis Ni zu ZnO-Träger von 1:1, 1:2, 1:4, 1:8, 1:16, bis 1:32, wobei bei jedem Mischungsverhältnis einmal eine Probe undotiert, eine mit 0,1 Atom% Li^+ und eine mit 0,1 Atom% Ga^{3+} dotiert war. Dabei zeigte sich, daß die Aktivität mit zunehmendem ZnO-Gehalt zwar abfiel, jedoch beim Vergleich von Li-dotierten Katalysator zu Ga-dotierten Katalysator eine zunehmende Wirksamkeitssteigerung stattfand. Bei diesen Versuchen wurde immer nur die Anfangsgeschwindigkeit gemessen. Es wäre aber sehr wünschenswert gewesen, auch die Aktivierungsenergie und die Kinetik der Äthylenhydrierung an diesen Kontakten zu kennen, um genauere Aussagen machen zu können. Dies konnte jedoch wegen zu großer experimenteller Schwierigkeiten und da starke Vergiftungserscheinungen eine genauere Messung unmöglich machten, nicht geschehen.

Eine wichtige Aufgabe der vorliegenden Arbeit war nun, diese Vergiftung so zu beherrschen, daß wenigstens an zwei verschiedenen dotierten Kontakten die Kinetik und die Aktivierungsenergie gemessen werden konnte. Da in der Diplomarbeit die Kontakte mit dem Verhältnis $\text{Ni}:\text{ZnO} = 1:8$, bei noch mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten einen relativ starken Einfluß der Dotierung erkennen ließen, wurden diese verschiedenen dotierten Kontakte genauer untersucht. Ein zweites Ziel der Arbeit war, mit dieser Untersuchung vielleicht einen Beitrag zur Erforschung der Äthylenhydrierung zu geben. Diese Reaktion ist trotz ihres scheinbar einfachen formalen Verhaltens,



eine der schwierigsten katalytischen Reaktionen, und ihr kinetisches Verhalten ist bis heute noch nicht ganz geklärt, obwohl schon außerordentlich viel Mühe darauf verwendet wurde (15). Nebenher verliefen Versuche, den elektronischen Einfluß eines Trägers auf das Metall auch mit physikalischen Mitteln und zwar mit Hilfe der Röntgenkantenabsorption nachzuweisen. Obwohl diese Versuche bisher negativ verliefen, seien sie hier unter dem theoretischen Teil erwähnt.

2 Experimenteller Teil

21 Beschreibung der Apparatur

211 Hochvakuumapparatur

Der Bau und die Funktion der Apparatur dürften aus Abb. 1 leicht ersichtlich sein. Sie hatte folgende Funktionen zu erfüllen: Erzeugung eines entladungsfreien Vakuums, Gastransport und Gasreinigung. Zur Gasreinigung dienten die Fallen F_1 , F_2 , F_3 und ein angeschmolzenes, heizbares Gefäß mit dem BTS-Kupferkatalysator.

Hauptteil der Apparatur ist der Meßteil, der hier näher beschrieben sei.

212 Beschreibung des Meßteiles

Das Reaktionsgefäß (Abb. 2) ist eine quasistatische Apparatur nach G.-M. Schwab, R. Staeger und v. Baumbach (16), die von G.-M. Schwab und H. Zorn (17) verbessert und auch von J. Block

Abb. 1 Hochvakuumapparatur

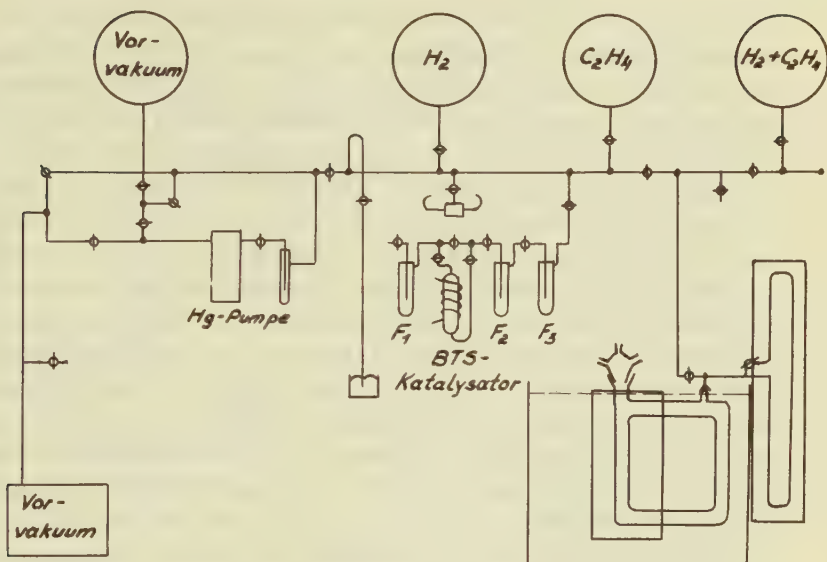
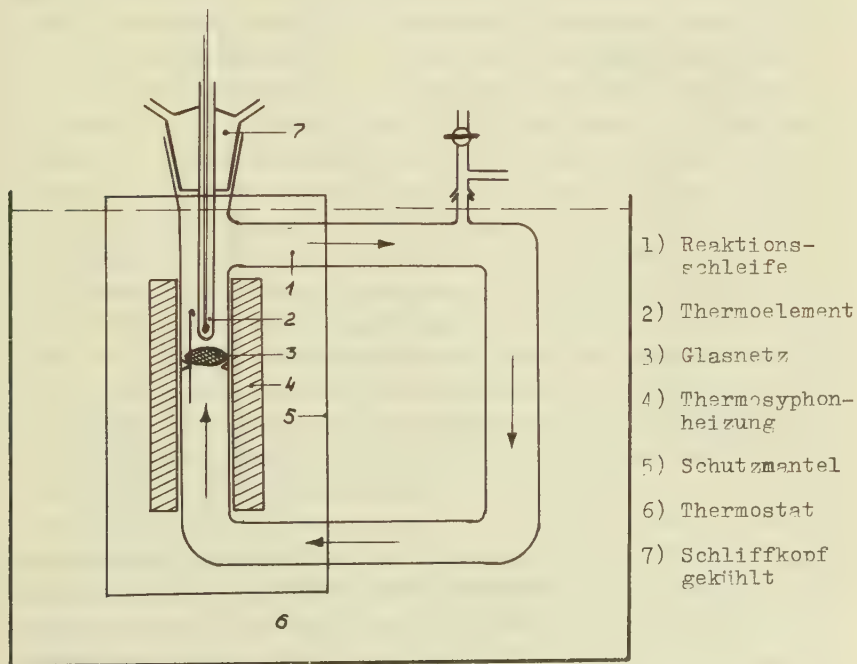


Abb. 2 Meßteil



beschrieben wurde (18). Sie besteht aus einer rechteckigen, aufrechtstehenden Schleife aus Supremaxglasrohr von 1-2 cm Durchmesser. Auf einem Schenkel ist eine oben verschließbare Öffnung, welche zum Einführen der Katalysatorprobe dient. Diese Öffnung wird durch einen wassergekühlten, mit Siliconfett gefetteten Schliffstopfen verschlossen, durch welchen zugleich ein Thermoelement ins Innere führt. Die Lötstelle des Thermoelementes befindet sich durch ein Glasrohr geschützt ungefähr 1 cm über dem Katalysatorträger, der aus einem Glasnetz besteht, das ungefähr in der Mitte des Schenkels auf Einbuchtungen aufliegt. Dieser Schenkel ist mit einer elektrischen Heizung umgeben und sitzt zum Schutz vor dem Thermostatenwasser in einem Kupferblechmantel. Als Thermostat dient eine Glaswanne von ungefähr 30 l Inhalt, welche durch strömendes Leitungswasser auf ungefähr $13 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden konnte. Das Reaktionsgefäß stellt einen sog. Thermosyphon dar (19). Im geheizten Schenkel herrscht die meist erhöhte Meßtemperatur ($110^{\circ} - 210^{\circ}\text{C}$), während sich der übrige Teil der Schleife auf Thermostatentemperatur befindet. Durch die Temperaturdifferenz zirkuliert das Gas. Die Anordnung arbeitet als Strömungsapparatur mit abgeschlossener Gasmenge, als sog. quasistatische Apparatur. Mit dieser Apparatur lassen sich alle Gasreaktionen messen, die mit Volumenänderung verbunden sind und bei denen keine flüssigen Produkte auftreten. Es muß darauf geachtet werden, daß die Reaktion nicht zu schnell verläuft, besonders wenn das entstehende Gas spezifisch schwerer ist (Volumenabnahme), weil sonst der thermisch verursachte Unterschied der Gasdichten, welcher die regelmäßige Zirkulation aufrecht erhält, durch das katalytisch gebildete neue Gasgemisch überkompensiert werden kann, sodaß die Zirkulation empfindlich gestört wird. Das Auftreten von langen "Induktionsperioden" und von stoßweise verlaufenen Reaktionen konnte eindeutig auf diesen Effekt zurückgeführt werden. Wegen des Auftretens "toter Räume", wie z.B. des Manometers, welche die genaue Endpunktbestimmung durch Eindiffundieren von nicht umgesetztem Gas im Laufe der Reaktion beeinflussen, soll das Überschußgas immer zuerst eingelassen werden. Die toten Räume betragen hier maximal 5% (wegen des Vortäuschens toter Räume siehe weiter bei Äthylenreinigung). Einige charakteristische

Einige nähere Angaben zum Thermosyphon

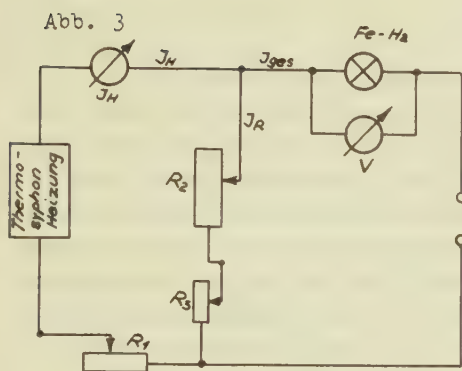


Abb. 3: Heizschaltung des Thermosyphons

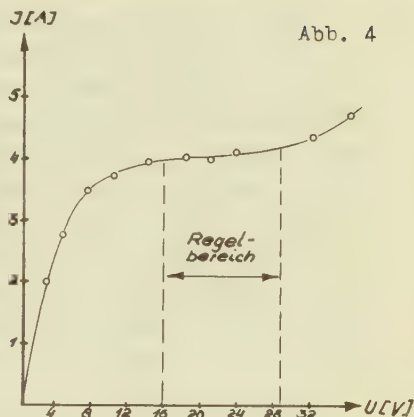


Abb. 4: Spannungs-Strom-Kennlinie des Fe-H₂-Widerstandes

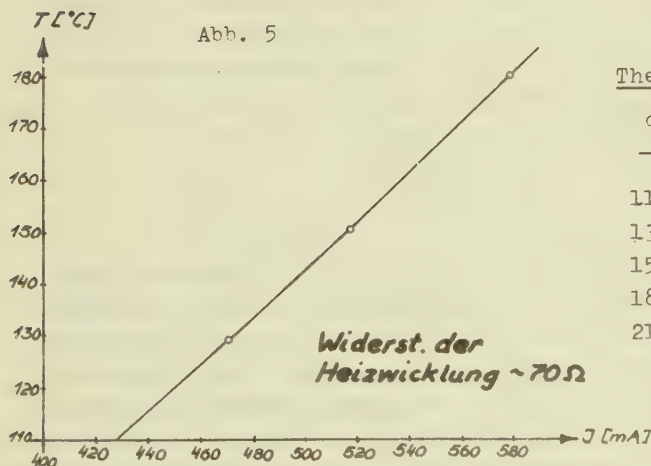


Abb. 5: Strom-Temperatur-Kennlinie des Thermosyphons

Thermoelement

°C	mV
110	4,505
130	5,40
150	6,33
180	7,65
210	9,10

Volumen des Thermosyphons:

105 ± 0,5 ml

Gemessen mit 100 Torr Wasserstoff:

Druckänderung bei Änderung der Thermosyphontemperatur
0,06 Torr pro °C

Druckänderung bei Änderung der Thermostatentemperatur
0,13 Torr pro °C.

Werte des Thermosyphons und des Thermoelementes seien auf Seite 7 und Abb. 5 angeführt.

213 Die Thermosyphonheizung

Im Laufe der Messungen erwies es sich als notwendig, den Heizstrom, der aus dem Netz entnommen wurde und oft große Schwankungen aufwies, zu stabilisieren. In einer sehr einfachen Schaltung (Abb. 3) wurde die stabilisierende Wirkung eines Eisenwasserstoffwiderstandes ausgenutzt. Die ausgleichende Wirkung eines solchen Widerstandes auf die Stromschwankungen beruht auf dem großen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes eines Eisendrahtes, der sich in einer H_2 -Gasatmosphäre (Oxydationsschutz u. Wärmeableitung) befindet. Durch die Joulesche Wärme wird der Draht aufgeheizt, dadurch der Widerstand größer, sodaß eine große Spannungsänderung nur eine kleine Stromänderung bewirkt. Wie aus der Kennlinie des Fe- H_2 -Widerstandes (Abb. 4) ersichtlich ist, erfüllt dieser seine regulierende Wirkung nur, wenn er von einem Strom von ungefähr 4 A durchflossen wird, (bzw. wenn an ihm ein Spannungsabfall von 16-28 V) herrscht. Da der Heizstrom (Abb. 5) meist nur 0,4-0,6 A betrug, wurde durch Nebenwiderstände der Strom so reguliert, daß die Summe aus Heiz- und Nebenstrom (I_H u. I_R) gleich dem Gesamtstrom (I_g) 4 A war.

22 Reinigung der Ausgangsstoffe

221 Reaktionsgase

2211 Wasserstoff

Während am Anfang der Versuche der Wasserstoff noch mit glühendem Palladium-Asbest von Sauerstoff befreit wurde, wurde der für die wichtigsten Messungen verwendete Wasserstoff mit einem hochaktiven Kupferkatalysator (20) gereinigt. Mit diesem sog. BTS-Katalysator, der sowohl als Absorptionsmittel als auch als Katalysator arbeitet, wurden auch an anderer Stelle des Institutes gute Erfahrungen gemacht. Dieser Katalysator wurde vor Gebrauch mit Wasserstoff reduziert und dann evakuiert. Der benutzte Wasserstoff war reinster Wasserstoff aus einer Bombe. Er wurde nach Verdrängen der Luft aus dem vorgeschalteten Blasenzähler und dem Überdruckschutz durch Falle F_1 (Abb. 1), die mit flüssigem Stickstoff gekühlt war, und durch den BTS-Katalysator von $150^\circ C$ geleitet. Zur Entfernung des eventuell

gebildeten Wassers durchströmte er dann die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen F_2 u. F_3 , um dann in den Aufbewahrungskolben zu gelangen. Die Geschwindigkeit war 1:100, d.h. 100 Volumen Gas pro Volumen BTS-Katalysator je Stunde. Dies ist 1/10 der zulässigen Geschwindigkeit. Sie wurde gewählt, um sicher zu gewährleisten, daß alles gebildete Wasser entfernt wurde. Der Katalysator bewirkt hier, daß die Sauerstoffspuren zu Wasser gebunden werden und dann ausgefroren werden können. Die Reinheit des so nachgereinigten Wasserstoffs beträgt nach (20) weniger als 0,2 ppm Sauerstoff. Auch durch massenspektrographische Untersuchung konnte kein Sauerstoff nachgewiesen werden.

2212 Reinigung des Äthylens

Reinstes Äthylen wurde aus einer Bombe langsam in Falle 1 (Abb.1), die mit flüssigem Stickstoff gekühlt war, einkondensiert. Dabei wurde durch die laufende Ölpumpe ein Vakuum von 10 Torr aufrechterhalten, um flüchtigere Verunreinigungen abzusaugen. Dann wurde durch entsprechende Kältebäder aus Alkohol-Äther-Mischung, die mit fl. Stickstoff auf ungefähr -100°C heruntergekühlt worden waren, das Äthylen in Falle 2 und von F_2 nach F_1 zurückdestilliert, um schwerer flüchtige Verunreinigungen zu entfernen. Aus F_1 wurde das Äthylen dann langsam durch den BTS-Katalysator von 120°C nach F_2 destilliert, um alle eventuell vorhandenen Katalysatorgifte zu binden (20). Von Falle 2 aus wurde das Äthylen durch Falle 3 von -90°C in den Vorratskolben einströmen gelassen. Eine im Institut ausgeführte gaschromatographische Analyse konnte keine Verunreinigungen nachweisen bis auf ungef. 2% Äthan, das durch physikalische Methoden schwer von Äthylen getrennt werden kann. Es stört hier auch nicht, nur kann es bei Unkenntnis dessen einen falschen "Totraum" vortäuschen.

222 Reinigung der Ausgangsstoffe für die Katalysatorherstellung

2221 Nickelnitrat

Da es wünschenswert erschien, p.a. Substanzen zu verwenden und da im Falle von Nickel nur NiSO_4 p.a. im Handel ist, wurde versucht, aus diesem das Nitrat herzustellen. Zuerst sollte durch einige Umfällungen als Carbonat das störende Sulfat

entfernt werden, was aber nicht gelang. Auch ein Versuch mit Anionenaustauscher war erfolglos. Erst durch Elektrolyse auf Pt-Kathode und nachfolgendes Lösen in HNO_3 p.a., konnte eine reine Nickelnitratlösung hergestellt werden, die mit komplexometrischer Titration auf 0,1 m eingestellt wurde (21).

2222 Zinknitrat

Zinknitrat wurde aus ZnO p.a. durch Lösen in HNO_3 p.a. (Riedel d. Hoen) gewonnen und durch komplexometrische Titration auf 0,5 m eingestellt.

2223 Lithiumnitrat

LiNO_3 zur Dotierung wurde aus Li_2CO_3 chem. rein durch Auflösen der berechneten Menge vorgetrockneten Carbonates in HNO_3 p.a. dargestellt und zu einer 0,01 n Lösung verdünnt.

2224 Galliumnitrat

Galliumnitratlösung zur Dotierung wurde hergestellt durch Lösen von Galliumphosphid von höchster Reinheit (Siemens) in kochendem Königswasser. Anschließend wurde 2 - 3 mal mit etwas Schwefelsäure abgeraucht und dann die Galliumsulfatlösung elektrolysiert (22). Dann wurde das Gallium mit HNO_3 p.a. von der Platinkathode gelöst, durch Bestimmung der Gewichts Differenz der Kathode das gelöste Gallium berechnet und zu einer 0,01 m Lösung verdünnt.

23 Herstellung der Katalysatoren

Um eine Verunreinigung der Katalysatoren durch Fällungsmittel zu vermeiden, wurden sie hergestellt durch Abrauchen der entsprechenden Nitrate. Es wurden 2 Bechergläser von je 100 ml bereitgestellt. In jedes Becherglas kamen 10 ml 0,5 m Zinknitratlösung und 6,25 ml 0,1 m Nickelnitratlösung. Zur Dotierung wurde jeweils 1 ml 0,01 n Lithiumnitrat bzw. 0,01 m Galliumnitratlösung zugegeben. Das entspricht einer Dotierung von jeweils 0,2 Atom% Li^+ bzw. Ga^{3+} pro Mol ZnO . Die Lösung der Nitrate wurde in 100 ml Bechergläsern aus Jenaer Glas auf einer elektrischen Kochplatte vorsichtig eingedunstet und im Becherglas thermisch bei ungefähr 250°C - 300°C zersetzt. Die entstandenen Oxyde wurden vorsichtig mit einem Nickelwägel herausgekratzt, einheitlich 5 Minuten fein verrieben, mit sehr wenig Wasser angeteigt, zu Tabletten gepresst und diese getrocknet. Zur Einstellung des Fehlorungs-gleich-

gewichtet wurden die Tabletten 4 Stunden lang bei 800°C gesintert. Zum Gebrauch wurden diese Tabletten zerbrochen und Körner in der Größe von 1 mm abgewogen. Die Reduktion zu Nickel-Zinkoxyd-Katalysatoren fand in der Apparatur statt, diese Kontakte sehr luftempfindlich sind. Bei den wichtigsten Messungen wurde die Reduktion einheitlich mit 200 Torr H_2 bei 300°C 7 Stunden lang durchgeführt.

24 Zur Meßtechnik

241 Störungen und deren Überwindung

2411 Vergiftungserscheinungen

Eine große Schwierigkeit bei der Untersuchung der Äthylenhydrierung ist deren große Anfälligkeit gegen Vergiftungserscheinungen. Fast jeder Autor findet einen mehr oder minder starken Abfall der Katalysatoraktivität. Um nur einige Beispiele zu nennen seien hier angeführt: G.-M. Schwab und H. Zorn (17) fanden bei der Untersuchung der Äthylenhydrierung an Ni-Skelettkontakten bei manchen Katalysatoren einen beträchtlichen Aktivitätsabfall und konnten nur durch schwierige Umrechnung auf die Ausgangsaktivität diese Versuche zur Auswertung heranziehen. O. Peeck hatte in seinen bekannten Untersuchungen der Äthylenhydrierung (40) teilweise so starke Vergiftungen, daß er vor jeder Messung den Katalysator mit Wasserstoff regenerieren mußte. M. Michel (23) findet bei 200°C für die Propylenhydrierung an Nickel eine völlige Desaktivierung seiner Kontakte, sodaß er bei keiner höheren Temperatur messen konnte. Bei meinen Messungen war die Vergiftung so stark, daß sie den ganzen Erfolg dieser Arbeit in Frage stellte. Deswegen wurden in meiner Diplomarbeit (14) auch nur Anfangsgeschwindigkeiten gemessen. Es kostete viel Mühe, die Ursachen der Vergiftung aufzudecken oder sie so zu beherrschen, daß die Messungen trotzdem ausgewertet werden konnten.

Zunächst sei der Begriff "Vergiftung" genauer analysiert. Als Vergiftung bezeichnet man im allgemeinen jede Wirksamkeitsverminderung eines Katalysators. Es dürfte aber besser sein, allgemein von Aktivitätsabfall zu sprechen und den Begriff Vergiftung für besondere Fälle vorzubehalten. Es seien nun die möglichen Ursachen einer Aktivitätsverminderung besprochen und die Maßnahmen, die im Hinblick auf deren Verminderung

unternommen wurden.

1. Wirkliche Vergiftung des Katalysators: Nach den bekannten Arbeiten von Maxted et.al. (24) sind für die Hydrierungskatalysatoren starke Gifte Stoffe wie organische Sulfide wie z.B. Merktan, Schwefel, im allgemeinen Stoffe mit freiem Elektronenpaar, wie auch Sauerstoff und eventuell Wasser. Auch Quecksilber ist als Katalysatorgift bekannt. Nach A. Bucken (25) sollen Hg-Dämpfe einen Nickelkatalysator vergiften. Nach P. Gundry und F. Tompkins (26) werden 90% des adsorbierten Wasserstoffs an Nickelfilmen durch Hg-Dampf desorbiert. Nach F. Liehl und Mitarbeitern (27) ist ein aus Nickelamalgam hergestellter Katalysator völlig unwirksam. Andererseits findet M. Michel (23) keine Vergiftung durch Hg-Dampf. Aus oben genannten Gründen muß aber eine Beeinflussung durch Hg-Dampf in Betracht gezogen werden. Um alle diese Möglichkeiten der Vergiftung auszuschließen, wurde die Reinigung der Gase mit PTS-Katalysator durchgeführt, der sowohl Sauerstoff als auch andere Katalysatorgifte entfernt. Um Hg-Dampf auszuschließen, wurden die beiden Manometer in der Hochvakuumapparatur mit Hähnen abgeschlossen und nach den unvermeidlichen Messungen mit ihnen der Hg-Dampf mit Gasgemisch weggespült. In der Meßapparatur, bei der sich die Anwesenheit eines Hg-Manometers nicht vermeiden ließ, wurde in die Zuleitung zum Manometer reichlich Gold eingebaut, das die Hg-Dämpfe absorbiert. Dieses Gold wurde öfters wieder ausgebaut und durch Erhitzen regeneriert. Der Erfolg dieser Maßnahmen war gering. Der anfängliche Aktivitätsabfall wurde nur ganz geringfügig vermindert.

2. Andere Möglichkeiten der Aktivitätsverminderung

Auch Reaktionspartner oder Reaktionsprodukte können die Reaktion vergiften. Folgende Stoffe, die an der Reaktion beteiligt sind: Äthylen, Wasserstoff und Äthan seien im Hinblick auf Vergiftungswirkung betrachtet. Von Äthan ist bei diesen Bedingungen kein Fall von Vergiftung bekannt.

Äthylen: Schon Sabatier (28) fand, daß reines Äthylen am Ni-Kontakt unter Abscheidung von Kohle und teerartigen Produkten den Katalysator vergiftet. R. Eischens (29) wies spektroskopisch Azetylenkomplexe bei der Adsorption von Äthylen an Nickel nach. O. Beeck (42) führte die Vergiftung

seiner Metallfilme auf die Bildung solcher Azetylenkomplexe zurück. Viele andere Autoren finden, daß Äthylen den Katalysator vergiftet. Um dies zu verhindern, wurde deshalb immer mit Wasserstoffüberschuß gemessen. Wasserstoff als mögliche Vergiftungsursache: Hier wurden die widersprechensten Ergebnisse gefunden. Bei Raneynickelkatalysatoren wird gefunden (30), daß der große Wasserstoffgehalt dieser Kontakte für die hohe katalytische Aktivität unbedingt notwendig ist. Für andere Katalysatoren wird Wasserstoff wieder als Gift gefunden. Nach einem Vorschlag von D.D. Eley (31) wäre das Maximum der Geschwindigkeit mit der Temperatur so zu erklären, daß der im Nickel gelöste Wasserstoff, dessen Menge mit der Temperatur zunimmt, einen vergiftenden Einfluß ausübt. G.-M. Schwab und H. Götzeler (32) finden bei Temperaturerhöhung das gewohnte Maximum der Hydrierungsgeschwindigkeit, bei Temperaturniedrigung wird dieses Maximum jedoch nicht mehr durchlaufen. Sie deuten diese Hysteresis durch irreversible vergiftende Adsorption des Wasserstoffs. Nach D.D. Eley wäre dies durch vergiftende Absorption zu erklären. Gegen diese Möglichkeit der Vergiftung läßt sich praktisch nichts unternehmen, da bei Verminderung des Wasserstoffgehaltes unter den Äthylengehalt das Äthylen vergiftend wirken würde.

3. Aktivitätsverminderung durch Alterung

Bei sehr vielen Katalysatoren führt man die Aktivitätsabnahme auf Alterung zurück. Dies dürfte so zu erklären sein: das durch die Reduktion gebildete feinstverteilte hochaktive Nickel sintert allmählich wieder zusammen, und dadurch wird die Oberfläche des Katalysators verringert. Ein Zweck des Trägers ist es ja, diese Sinterung zu verhindern. Außerdem sind die Herstellungsbedingungen oft sehr maßgebend für das Verhalten eines Katalysators. So untersuchten F. Liehl und Mitarbeiter (33) den Einfluß der Reduktionstemperatur von Nickelkatalysatoren. Sie fanden bei reinen Nickelpulverkatalysatoren, daß bei Reduktion bei 250°C hochaktive Präparate entstanden, diese aber in der Wirksamkeit bald nachließen. Durch Reduktion bei 300°C hergestellte Präparate waren weit weniger aktiv, dafür aber viel alterungsbeständiger. Andere Autoren finden, daß unvollständig reduzierte

Kontakte ebenfalls hochaktiv sind, aber in der Wirksamkeit bald nachlassen. Auf Grund dieser Befunde wurde zwar die Reduktionstemperatur von 300°C beibehalten, aber die Reduktionszeit von 4 auf 7 Stunden ausgedehnt. Mit diesen Katalysatoren wurde dann die Aktivitätsbeständigkeit untersucht. Erfreulicherweise blieb nach einem anfänglichen starken Abfall die Aktivität fast konstant, so daß dann genauere Untersuchungen ausgeführt werden konnten (siehe Abb. 10).

2412 Regeneration

Durch Regenerieren mit 100 Torr Wasserstoff bei 300°C eine Stunde lang konnte der größte Teil der Aktivität wieder hergestellt werden. Daher wurden die Katalysatoren am Anfang oft regeneriert, jedoch später nicht mehr, als gefunden wurde, daß die Aktivität der Katalysatoren nach 6 - 7 Messungen gut konstant blieb. Viele Autoren (64) haben eine Arbeitsweise benutzt, bei der der Katalysator vor jeder Messung mit Wasserstoff behandelt wurde, um die Vergiftung auszuschalten. Hier wurde diese Technik nicht angewandt, da der anfängliche große Aktivitätsabfall während einer Messung die Feststellung der isothermen Kinetik äußerst schwierig machen würde.

2413 Induktionsperiode

Bei vielen Messungen zeigte sich das Auftreten einer sog. Induktionsperiode, d.h. der Katalysator benötigte innerhalb einer Messung eine gewisse Anlaufzeit, bis er richtig arbeitete. Darauf wurde schon am Anfang unter 212 hingewiesen. Bei mir zeigte sich trotz sehr geringer Katalysatoraktivität immer eine Induktionsperiode, und zwar bei Messungen, in denen die Gase getrennt eingelassen wurden. Wasserstoff mußte immer zuerst eingelassen werden, um Vergiftung durch Äthylen zu verhindern. Wenn nun zuerst Wasserstoff eingelassen wurde und dann Äthylen, scheint das relativ schwere Äthylen die Zirkulation zu behindern. Erst nachdem Durchmischung eingetreten ist, läuft die Reaktion normal. Diese Induktionsperioden zogen sich oft bis über $1/4$ des Umsatzes hin. Obige Annahme konnte bestätigt werden. Durch Verwendung eines Gasgemisches von Wasserstoff und Äthylen ging bei den meisten Messungen die Induktionsperiode auf einen kleinen Rest zurück. Nur in der Reihe 198-211 traten bei 110°C -Messungen, trotz Verwendung

eines Gasgemisches und trotz sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeiten noch Induktionsperioden auf, die nicht erklärt werden konnten (siehe auch Fehlerdiskussion und Anhang).

2414 Toträume des Thermosyphons

Durch schnell verlaufende Reaktionen wurde festgestellt, daß der Totraum 3,5% betrug. Dies fällt bei den Geschwindigkeits- und Kinetikbestimmungen kaum ins Gewicht, zumal bei Rechnungen immer der experimentell gefundene Enddruck verwendet wurde.

242 Ausführung der Messungen

Durch obige Schwierigkeiten bedingt wurden dann allmählich folgende "Normalbedingungen" festgelegt, um zunächst wenigstens die scheinbaren Aktivierungsenergien zu messen.

2421 Normalbedingungen

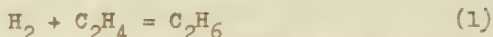
Vor jeder Meßserie wurde die optimale Menge Oxyde zur Reduktion eingewogen und dann einheitlich 7 Stunden lang mit 200 Torr Wasserstoff bei 300°C reduziert. Nach 5 Stunden wurde der Wasserstoff erneuert. Um die Vergiftung verfolgen zu können, wurde immer einheitlich bei 110°, 130°, 150°, 180° und 210°C gemessen. Alle Messungen wurden mit dem Gasverhältnis H_2 zu $C_2H_4 = 2:1$ ausgeführt. Die meisten Versuche wurden mit 100 Torr H_2 und 50 Torr C_2H_4 ausgeführt, einige mit 80 Torr H_2 und 40 Torr C_2H_4 .

2422 Gang einer Messung

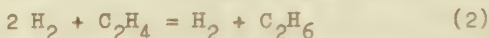
Nach Einstellung auf Meßtemperatur und nachdem für Konstanz der Thermostatentemperatur gesorgt worden war, wurde der Reduktionswasserstoff bzw. das Gasgemisch der vorhergehenden Messung abgepumpt und unmittelbar darauf 100 Torr Wasserstoff eingelassen. Nach genauem Abmessen des Wasserstoffdruckes wurde dann das Äthylen eingelassen. Durch einige Übung wurde erreicht, daß dieser Vorgang nicht zu langsam verlief, und daß immer ziemlich genau 50 Torr eingelassen wurden. Während des Äthyleneinlassens wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt und dann laufend die Abnahme des Druckes mit der Zeit notiert. Bei Messungen mit Gasgemisch wurde analog verfahren. Die Ablesungen wurden so eingeteilt, daß zwischen zwei Ablesungen mindestens 0,2 Torr Druckabnahme erfolgt war.

2423 Auswertungsbeispiel

Die Äthylenhydrierung erfolgt nach der Formel:



In meinem Fall bei Verhältnis H_2 zu $\text{C}_2\text{H}_4 = 2:1$ also nach



Ein Drittel des Gesamtvolumens verschwindet also. Wegen eines geringen Äthangehaltes des Ausgangsgases und wegen des Auftretens toter Räume ging die Reaktion nicht bis zum Verbrauch von $1/3$ oder $33,3\%$, sondern nur bis $32,1\%$. Mit diesem Wert, der experimentell sicher festgestellt wurde, lassen sich die Partialdrücke des Wasserstoffs und des Äthylens als Funktion des Gesamtdruckes an jedem Punkt berechnet.

An einem Beispiel sei nun gezeigt, wie die Auswertung vor sich geht. Die Zeit-Druckwerte der Tabelle 1 wurden graphisch aufgetragen und daraus die P-t-Kurve (P = Gesamtdruck, t = Zeit) gewonnen. Siehe Abb.6. Aus dieser P-t-Kurve wurden nun die jeweiligen Geschwindigkeiten $V = -\frac{\Delta P}{\Delta t}$ graphisch ermittelt und diese wiederum als Funktion des Gesamtdruckes P aufgetragen. Siehe Abb.7. Aus dieser V-P-Kurve wurden nun die Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie und die Kinetik entnommen. Die V-P-Kurve ergibt bei 150°C Messungen annähernd eine Gerade, das bedeutet scheinbare 1. Ordnung nach dem Gesamtdruck P. In meiner Diplomarbeit wurde daher in Anlehnung an (17) der negative Neigungstangens der wahrscheinlichsten Geraden gegen die Abszisse mit k' bezeichnet und diese zur Auswertung benutzt.

$$k' = -\frac{\Delta P}{\Delta t} : (P_0 - P) \quad (3)$$

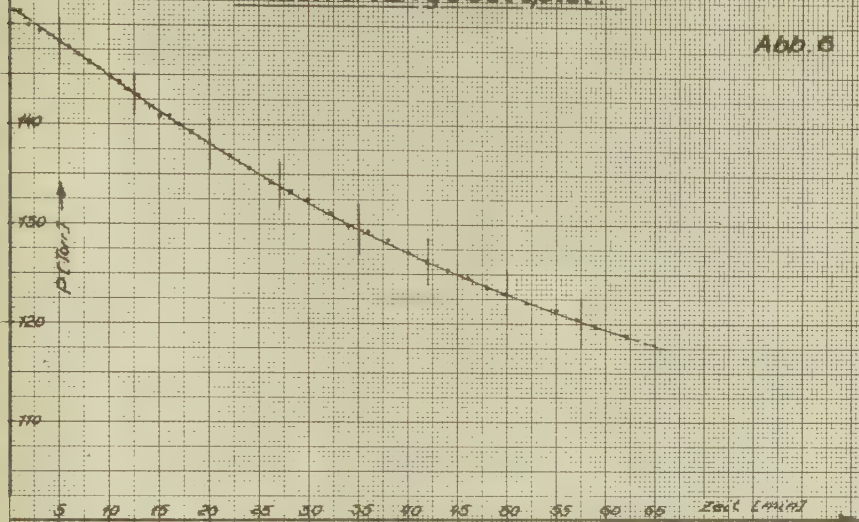
P = der jeweilige Gesamtdruck

P_0 = der extrapolierte Enddruck

In dieser Arbeit wurde davon abgegangen, da sich bald zeigte, daß besonders bei niedriger Temperatur beträchtliche Abweichungen von der 1. Ordnungsggeraden nach dem Gesamtdruck auftraten. Siehe z.B. Abb.9. Zur Auswertung der Messungen auf die scheinbaren Aktivierungsenergien wurde deswegen einfach eine bestimmte Geschwindigkeit herangezogen und zwar wegen des Auftretens von Induktionsperioden nicht die

Auswertungsbeispiel

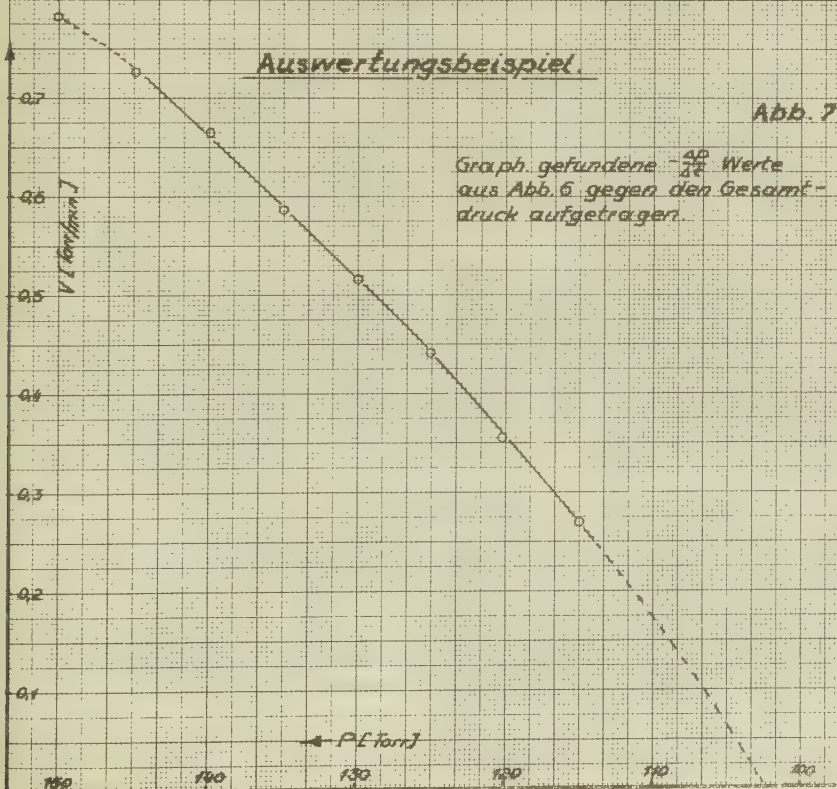
Abb. 6



Auswertungsbeispiel

Abb. 7

Graph gefundene $\frac{dp}{dt}$ Werte aus Abb. 6 gegen den Gesamtdruck aufgetragen.



Infanzgeschwindigkeit, sondern die Geschwindigkeit bei ungefähr 20 % Umsatz. Bei den Messungen mit 150 Torr Ausgangsdruck wurde die Geschwindigkeit bei 140 Torr und bei Messungen von 120 Torr die Geschwindigkeit bei 112 Torr zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien herangezogen. Bei den Rechnungen wurde der jeweilige Partialdruck des Äthylens und Wasserstoffs bei diesem Gesamtdruck berücksichtigt. Der Umsatz betrug meist 20 - 60 % und in mehreren Fällen bis 99 %. Daraus konnte gut auf P_{∞} extrapoliert werden. Messungen, die ohne Störungen über den größten Teil des Umsatzes verliefen, wurden zur Auswertung der isothermen Kinetik herangezogen.

243 Fehlerdiskussion

2431 Systematische oder Meßfehler

24311 Manometerablesung

Der Fehler der Manometerablesung beträgt 0,1 Torr. Das bewirkt bei 10 Torr Umsatz einen Fehler von 1%. Dieser Fehler wird durch die graphische Auswertung zum größten Teil ausgeglichen.

24312 Zeitfehler der Manometerablesung

Die Zeitdifferenz, die bei der Ablesung des linken und rechten Manometerschenkels auftritt, beträgt 5 sec. Dies verursacht bei einem Ableseintervall von meist 2 min, einen Fehler von $1/2 \cdot 5/120 \cdot 100 = 2\%$ ($1/2$, weil nur eine Ablesung mit diesem Fehler behaftet ist).

24313 Toträume des Thermosyphons

Die Toträume des Thermosyphons von max. 5% (siehe auch bei Meßteil) machen sich auf die Aktivierungsenergie kaum bemerkbar, aber bei der Bestimmung des Adsorptionskoeffizienten des Äthylens (s.S.35). Deshalb wird hier mit dem experimentell gefundenen Endwert des Wasserstoff- und Äthylenpartialdrucks gerechnet.

24314 Reaktionstemperaturschwankungen

Diese betrugen 1°C . Dieser Fehler bewirkt eine Abweichung der scheinbaren Aktivierungsenergie von 3%.

24315 Zusammenfassung der Meßfehler

Faßt man diese Fehler alle zusammen, so findet man einen mittleren Fehler der Aktivierungsenergie von 5%. Dies wird

experimentell bestätigt bei Betrachtung von glatt verlaufenen Messungen (s. Abb. 11, die Messungen von 110, 130 u. 150°C).

2432 Unkontrollierbare Fehler

24321 Diffusionshemmung

Bei den Messungen 130 - 138 scheinen Volumendiffusionshemmung und Zirkulationshemmung zusammenzuwirken, sodaß die relative Anfangsaktivität im Vergleich zur Meßserie 198 - 241 so gering ist. Ob sie bei den Messungen 138 - 154 (im konstanten Teil der Aktivität) noch mitspielt, konnte nicht entschieden werden. Die Werte der scheinbaren Aktivierungsenergien sind sehr gering. Deshalb wurde bei den Messungen 198 - 241, die zur Auswertung herangezogen wurden, mit sehr wenig Katalysator gearbeitet, um diese Fehler sicher auszuschalten (s. S. 21).

24322 Zirkulationshemmung

Diese ist bei den Messungen 130 - 138 von sehr starkem Einfluß (s. Abb. 8). Auch bei den Messungen 139 - 154, aber nur im Anfangsteil, nicht im ausgewerteten Teil der V-P-Kurve (s. Abb. 9).

24323 Heißlaufen des Kontaktes

Bei schnell verlaufenden Reaktionen und großer Katalysatormenge kann der Kontakt durch die Reaktionswärme aufgeheizt werden. Dies müßte die Aktivierungsenergie hinaufsetzen. Da aber die scheinbaren Aktivierungsenergien bei den Messungen 130 - 154 eher viel zu gering sind, ist dies sicher nicht der Fall.

24324 Aktivitätsschwankungen des Kontaktes

Bei den Messungen an Li-dot. Kontakt bei 180°C u. 210°C (s. Abb. 12) traten starke, unkontrollierbare Aktivitätsschwankungen auf. Die Ursache konnte nicht ermittelt werden. Bei den graphischen Auswertungen der Aktivierungsenergien (gezeichnete Kurve in Abb. 13) wurde ein Mittelwert aus den wahrscheinlichsten Werten gebildet.

24325 Alterung des Kontaktes

Die Alterung des Kontaktes bewirkte am Anfang einer Meßserie einen starken Aktivitätsabfall. Da sich dieser Aktivitätsabfall schlecht von dem kinetisch bedingten Geschwindigkeitsabfall im Laufe einer Messung trennen läßt, wurden die Anfangsmessungen nicht zur Bestimmung der scheinbaren Akti-

vierungsenergien und der Kinetik herangezogen.

24326 Induktionsperiode, die nicht durch Zirkulationshemmung bedingt ist (siehe auch Anhang)

Bei den sehr langsam verlaufenden Messungen bei 110°C am Li-dot. Kontakt (Messung 212, 220, 237, 239 u. 241) machte sich oft eine starke Induktionsperiode bemerkbar. Die Gesamtordnung der Reaktion verlief teilweise bis $1/4$ des Umsatzes nach der 0. Ordnung. Durch Vergleich mit den schnell verlaufenden Reaktionen am Li-dot. Kontakt bei 110°C (Messung 139, 144, 146, 151) kann jedoch 0. Ordnung sicher ausgeschlossen werden. Siehe Abb.9, Messung 144 u. 147. Daraus ist auch zu ersehen, daß bei Fehlen von Diffusions- und Zirkulationshemmung, wie es bei den langsamen Reaktionen der Fall ist, die Krümmung der V-P-Kurven eher abnehmen müßte, keinesfalls aber größer sein kann, wie durch diese Induktionsperiode vorgetäuscht wird.

2433 Fehlerdiskussion der Bestimmung des Adsorptionskoeffizienten des Äthylens (b_a)

Allgemeines siehe auch S.38. Die b_a -Bestimmung ist wegen der Form der Gleichung teilweise mit einem sehr großen Fehler behaftet. b_a stellt ja in dieser Gleichung nur ein Korrekturglied dar. Aus diesen Gründen läßt sich bei den Messungen an Li-dot. Kontakt bei 110°C nur ein unterer Grenzwert von $b_a = 0,3 - 0,4$ angeben und bei den Messungen an Li- und Ga-dot Kontakten bei 210°C nur ein oberer Grenzwert von 1 bis $5 \cdot 10^{-3}$. Die Bestimmung der b_a -Werte des Einzelversuches ließen sich meist recht genau durchführen, aber die Reproduzierbarkeit zwischen den Versuchen war schlecht. Die Werte beim Ga-dot. Kontakt waren im allgemeinen viel genauer bestimmbar und gut reproduzierbar, besonders die Werte von 110° , 120° , und 150°C . Zusammenfassend kann man sagen, daß somit die Bestimmung der Adsorptionswärme des Äthylens (λ_a) aus den b_a -Werten nach Gleichung 22 eine sehr große Fehlergrenze hat, jedoch kann ein Unterschied zwischen λ_a an Li-dot. Kontakt und Ga-dot. Kontakt mit Sicherheit festgestellt werden. Die experimentelle Fehlergrenze kann aus Abb.20 u. 21 ersehen werden, die Meßfehlergrenze (bzw. Auswertungsfehlergrenze) ist bis auf die erwähnten Werte viel geringer. Zur Diskussion der $\log b_a - 1/T$ -Geraden in Abb.20 u. 21 siehe auch S.43

25 Meßergebnisse (s.Tab. 1, 2 u. 3)

251 Beispiel für Alterung und Induktionsperiode

In der Meßserie 130 - 154 wurde zum erstenmal die Technik des Alterns des Kontaktes angewandt. In Hinblick auf den zu erwartenden Aktivitätsabfall wurde eine sehr große Katalysatormenge eingewogen (98,7 mg Oxyde entspricht 8,16 mg Nickel), um nachher noch eine gute Restaktivität zu haben. Unerwarteterweise blieb der Katalysator nach der 7. Messung schon sehr konstant (siehe Abb.9) und von hoher Aktivität. Während bei den Messungen 130 - 136 sicher noch Diffusions- oder Zirkulationshemmung stattfand, ist dies bei den nachfolgenden Messungen nicht mehr sicher festzustellen. Diese Messungen ergeben eine sehr niedrige, scheinbare Aktivierungsenergie. In dieser Meßserie wurde Wasserstoff und Äthylen getrennt eingelassen und zwar wie bei fast allen Messungen 100 Torr Wasserstoff dann 50 Torr Äthylen. Bei vielen Messungen, besonders bei 110° und 130°C, wurde eine starke Induktionsperiode festgestellt. Diese wurde auf Vermischungsschwierigkeiten zurückgeführt (siehe Seite 6). Wegen der scheinbaren Aktivierungsenergie dieser Meßserie siehe Abb. 10 u. 13. Die Geschwindigkeitswerte wurden bei Messung 150 den Kurven in Abb. 10 entnommen. Zur Diskussion dieser Werte siehe S. 34. Die Werte dieser Meßserie sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Aktivitätsabfall ist aus Abb.10 ersichtlich. Als Beispiel für Zirkulationshemmung und die dadurch bedingte Induktionsperiode seien die Messungen 130 - 136 angeführt. Siehe Abb.8 u. 9. Auf Grund dieser Messungen wurde geschlossen, daß wahrscheinlich bei höherer Temperatur die isotherme Kinetik dieser Messungen durch Zirkulationshemmung und vielleicht auch durch Diffusionshemmung beeinflusst wird. Es wurde daher bei den folgenden Messungen kleinere Katalysatoreinwaage und ein vorher vorbereitetes Gasgemisch verwendet.

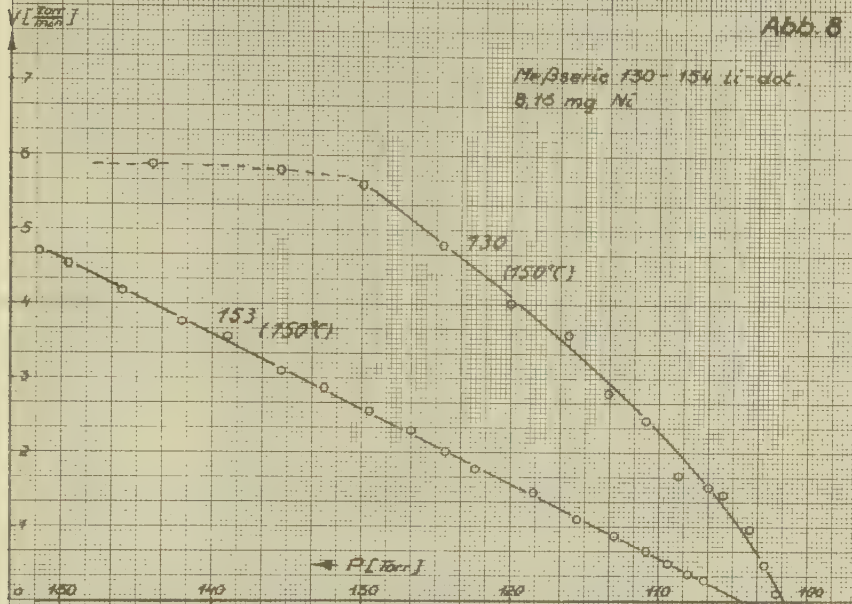
Tabelle 1

Messung 130 - 154. Beispiel für Alterung und Zirkulationshemmung. Katalysatoreinwaage 98,7 mg, entspricht 8,16 mg Ni.

Messung	Anfangsdruck		Meßtemp.	Bezugs- geschwin- digkeit	Umsatz
	[Torr]				
Nr.	H ₂	C ₂ H ₄	°C	[Torr/min]	%
130	100,0	50	150	6,4	98
131	99,9	50	150	5,6	90
132	101,6	50	150	4,8	55
133	101,6	50	150	4,6	70
134	101,2	50	150	4,0	65
läuft zur Alterung über Nacht bei 150°C					
135	103,0	50	150	3,44	63
136	100,4	50	150	3,40	93
137	102,9	50	150	3,60	92
138	103,0	50	110		98
139	100,0	50	110	1,74	99
140	100,5	50	130	2,80	98
141	100,0	50	150	4,00	92
142	98,4	50	130	2,70	93
143	100,9	50	130	3,40	98
144	101,5	50	110	1,88	98
145	101,2	50	130	2,68	98
146	100,9	50	110	1,60	93
147	102,0	50	130	3,76	97
148	100,9	50	150	2,76	94
149	101,6	50	150	3,26	92
150	101,6	50	130	2,70	98
151	100,2	50	110	1,66	95
152	101,1	50	130	2,64	97
153	100,9	50	150	3,58	95
154	100,0	50	130	2,42	98

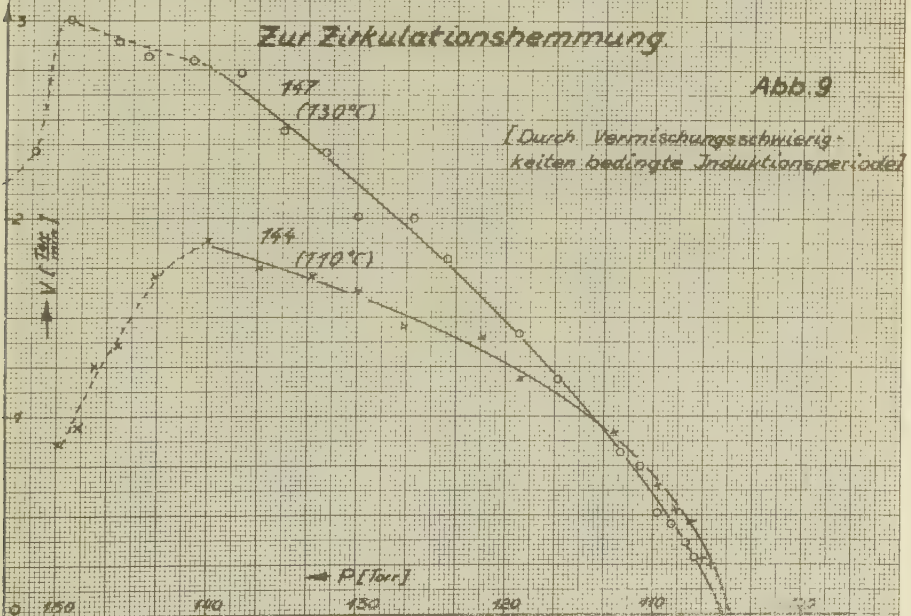
Zur Zirkulationshemmung.

Abb. 8



Zur Zirkulationshemmung.

Abb. 9



252 Scheinbare Aktivierungsenergien an Li- und Ga- dotierten Katalysatoren

2521 Zusammenstellung der wichtigsten Meßergebnisse

Auf Grund obiger Erfahrung ein vorbereitetes Gasgemisch zur Messung verwendet. Der Äthylengehalt betrug 32,3 %. Dies wurde experimentell festgestellt (also schon Toträume mit berücksichtigt). Die Reduktion erfolgte wie S.15 beschrieben. Es wurde darauf geachtet, daß die Reduktionsbedingung bei Li- und Ga- dotierten Kontakten genau gleich waren.

In Tabelle 2 sind nun die wichtigsten Meßergebnisse am Ga-dotierten Kontakt zusammengestellt. Die Einwaage war 61,2 mg Oxyde, dies entspricht 5,06 mg Nickel. Die Messungen erfolgten alle mit Wasserstoff-Äthylengemisch von 150 Torr Anfangsdruck.

Tabelle 2

Tab. 2: Messung 171 - 197. Die wichtigsten Messungen am Ga-dot. Kontakt. Einwaage 61,2 mg Oxyde, entspricht 5,06 mg Ni.

Messung	Anfangs- druck P_0	Meßtemp.	Bezugs- geschwin- digkeit	Umsatz
Nr.	[Torr]	°C	[Torr/min]	%
171	1528	148,5	1,86	99
172	1524	150,0	1,60	77
173	1519	149,5	1,45	12
174	1525	150,2	1,35	10
läuft zur Alterung über Nacht bei 150°C				
175	1521	150,0	0,980	95
176	1527	130,2	0,460	95
177	1520	109,5	0,204	22
178	1517	130,2	0,460	26
179	1523	149,4	0,917	45
180	1523	130,0	0,440	30
181	1517	149,5	0,930	44
182	1520	130,3	0,470	27
183	1520	110,0	0,213	20

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	P ₀ [Torr]	°C	[Torr/min]	%
184	152,0	130,1	0,460	30
185	152,1	149,0	0,820	34
186	152,2	130,3	0,435	15
187	151,6	109,5	0,213	96
188	153,7	109,3	0,194	16
189	151,4	130,0	0,425	20
190	152,5	149,5	0,815	32
191	152,0	180,0	1,55	97
192	151,6	149,5	0,800	35
193	153,5	149,5	0,820	30
194	152,7	180,0	1,480	85
195	151,6	149,5	0,820	25
196	153,5	210,0	2,10	97
197	152,1	149,0	0,840	30

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Messungen am Li-dotierten Kontakt zusammengestellt. Einwaage war 12 mg Oxyde, das entspricht 1,02 mg Nickel. Die Messungen 198 - 220 und 236 - 241 erfolgten mit 150 Torr Gemisch. Die Messungen 221 - 235 erfolgten mit 120 Torr Gasgemisch. Von Messung 206 - 207 blieb der Katalysator 10 Tage lang unter dem ausreagierten Gemisch von Messung 206 stehen und fiel deshalb in seiner Aktivität stark ab. Der Katalysator wurde absichtlich nicht regeneriert, um Diffusionshemmung sicher auszuschließen.

Tabelle 3

Tab. 3: Messung 198 - 241. Die wichtigsten Messungen am Li-dot. Kontakt. Einwaage 12,3 mg Oxyde, entspricht 1,02 mg Ni.

Messung	Anfangs- druck P_0	Meßtemp.	Bezugs- geschwin- digkeit	Umsatz
Nr.	[Torr]	°C	[Torr/min]	%
198	132,0	150,0	—	50
199	152,1	150,0	1,76	40
200	152,0	147,5	1,51	30
201	151,1	150,0	1,45	59
202	151,9	150,0	1,26	37
203	151,4	130,3	0,665	67
204	153,0	150,0	1,03	60
205	150,0	130,3	0,730	27
206	151,6	150,0	0,94	32

Vor Messung 207 10 Tage unter dem ausreagierten Gasgemisch
von Messung 206 gestanden.

207	152,7	150,0	0,465	60
208	152,2	150,0	0,418	22
209	152,3	130,3	0,228	42
210	152,3	150,0	0,386	30
211	152,7	130,3	0,250	22
212	153,0	147,8	0,385	20
213	152,7	130,3	0,250	7
214	152,5	149,7	0,361	15
215	151,9	150,0	0,352	10
216	152,7	130,3	0,235	24
217	152,8	150,0	0,341	19
218	152,4	109,7	0,108	25
219	152,0	150,0	0,343	18
220	150,8	109,7	0,106	21

Messungen mit ungef. 120 Torr Anfangsdruck.

221	121,3	149,7	0,240	22
222	119,9	180,0	0,367	30
223	121,1	150,0	0,250	22

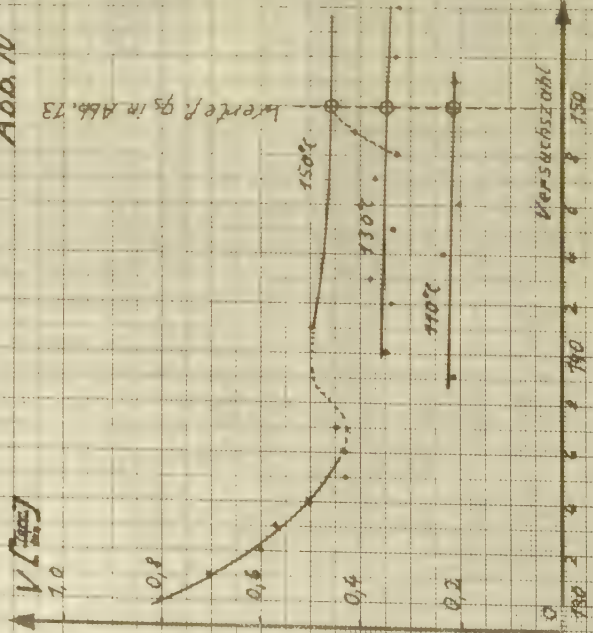
Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	P ₀ [Torr]	°C	[Torr/min]	%
224	121,9	109,7	0,077	19
225	120,6	150,0	0,227	24
226	120,6	180,0	0,375	26
227	121,9	180,0	0,267	23
228	121,9	210,3	0,396	40
229	122,0	180,0	0,323	62
230	94,1	210,3	—	—
231	121,2	210,3	0,457	22
232	121,0	180,2	0,392	27
233	120,1	149,7	0,228	20
234	120,2	180,2	0,277	15
235	119,1	130,3	—	—
Verwendung eines neuen Gasgemisches				
236	153,0	130,3	0,190	17
237	153,4	110,0	0,0964	9
238	153,9	131,3	0,202	16
239	151,3	109,7	0,0915	8
240	152,9	130,5	0,198	14
241	152,4	109,7	0,0950	9

Um die Ergebnisse zu veranschaulichen, seien sie in Abb. 10,11 und 12 dargestellt. Sie zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Versuchszahl. Man sieht aus dem Vergleich von Li- dotierten Kontakt (Meßserie 130 - 154) mit dem Ga- dotierten Kontakt (171 - 197), daß die Reaktionsgeschwindigkeit im geraden Teil der Kurve ungefähr 5 mal größer beim Li- dotierten Kontakt im Vergleich zum Ga- dotierten Kontakt ist. Läge Diffusionseinfluß vor, so müßte der Unterschied ohne diesem noch größer sein.

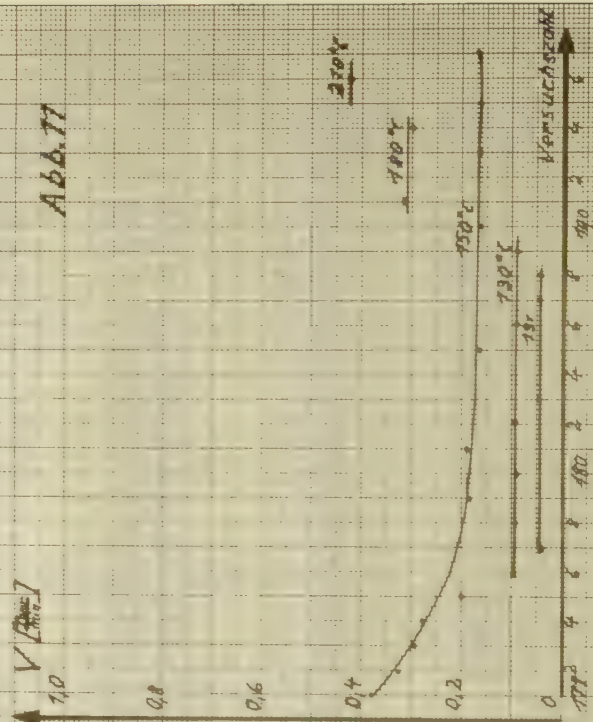
Messung 130-154, Li-dot.Kontakt
8,16 mg Ni; V bezogen auf 102 mg Ni
(Tab. 1)

Abb. 70



Messung 171-197, Ga-dot.Kontakt
5,06 mg Ni; V bezogen auf 102 mg Ni
(Tab. 2)

Abb. 71



2522 Zur scheinbaren Aktivierungsenergie (q_s)

Folgt die Änderung der Geschwindigkeit einer Reaktion mit der Temperatur dem Arrheniusschen Gesetz,

$$v = - \frac{dp}{dt} = k_0 \cdot e^{-q_s/RT} \quad (4)$$

dann kann man daraus die Aktivierungsenergie berechnen. Am einfachsten durch das übliche Auftragen von $\log V$ oder $\log k$ gegen $1/T$ nach der Formel

$$\ln V = \ln V_0 - 1/RT \cdot q_s \quad (5)$$

$$\log V \cdot 4,57 = B - 1/T \cdot q_s \quad (6)$$

Aus der Neigung der sog. Arrheniusgeraden ergibt sich die Aktivierungsenergie, meist die scheinbare Aktivierungsenergie (q_s) d.h. die wahre Aktivierungsenergie vermindert um die Adsorptionsenergien der einzelnen Reaktionsteilnehmer. Nur bei Reaktionen 0. Ordnung, wie z.B. die HCOOH-Zersetzung bei gewöhnlichen Drucken, ergibt sich unmittelbar die wahre Aktivierungsenergie aus der Arrheniusgeraden. Bei der Äthylenhydrierung am Nickel ist die scheinbare Aktivierungsenergie infolge des komplexen Verhaltens dieser Reaktion keine Konstante, sondern verläuft über alle Werte von ungef. 12 Kcal über 0 Kcal bis zu negativen Werten. In Abb. 13 sind die gefundenen V -Werte im $\log V - 1/T$ -Diagramm aufgetragen. Die Werte von Messung 130 - 154 sind nur mittlere Werte, die aus Abb. 10 bei Messung 150 entnommen wurden. Aus allen diesen Werten ergibt sich die mittlere Differentielle scheinbare Aktivierungsenergie q_s nach der Formel

$$\frac{\log V_1 - \log V_2}{1/T_2 - 1/T_1} \cdot 4,57 = q_s \quad (7)$$

Diese Werte sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4

Tab. 4: Mittlere Scheinbare Aktivierungsenergien

	110-130°C	130-150°C	150-180°C	180-210°C
Li-dot.Nr.130-154	7,4	5,1	—	—
Li-dot.Nr.198-241	12,0	7,9	5,4	3,4
Ga-dot.Nr.171-197	12,1	11,7	7,5	4,6

Man sieht also, daß die scheinbaren Aktivierungsenergien deutlich verschieden sind. Besonders die Werte 130-154 würden sehr niedrige scheinbare Aktivierungsenergien ergeben (s. Abb. 13 u. Tab. 4). Da Zirkulationshemmung vermutet wurde, seien sie nicht weiter ausgewertet. Näheres siehe bei Fehlerdiskussion und Beschreibung des Meßteils.

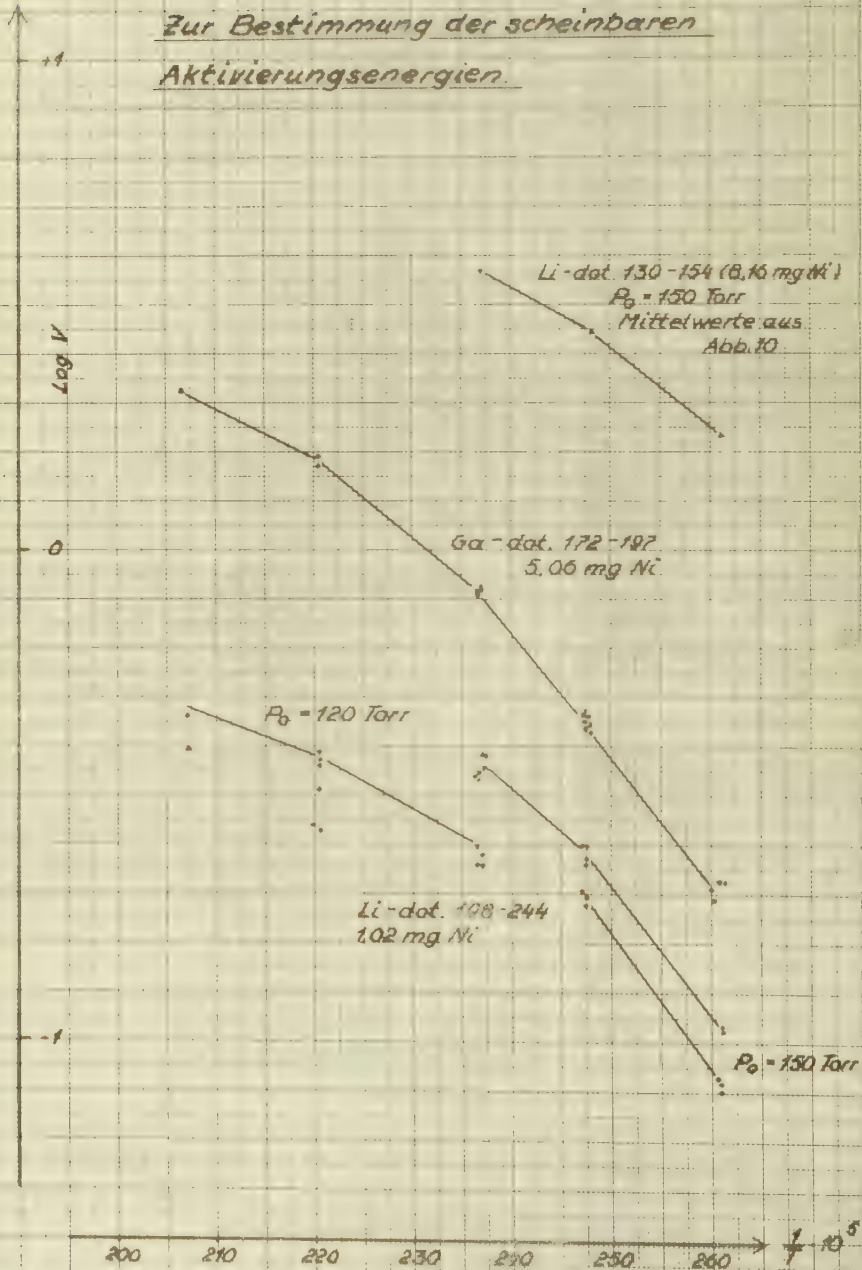
253 Isotherme Kinetik der Äthylenhydrierung an diesen Kontakten

2531 Allgemeines zur gewählten Kinetik und zur Berechtigung diese anzuwenden

Aus vorne genannten Gründen (Vergiftung usw.) wurden die Messungen mit Gasgemisch $H_2 : C_2H_4 = 2 : 1$ ausgeführt. Die Auswertung der Messung erfolgte in der Diplomarbeit in Anlehnung an (17), indem die Geschwindigkeit gegen den Gesamtdruck aufgetragen wurde und aus der Neigung der Geraden eine Konstante gewonnen wurde (siehe Formel 3). Dies bedeutet mathematisch eine 1. Ordnung nach dem Gesamtdruck. Während in der Diplomarbeit nur bei 150°C gemessen wurde, und bei dieser Temperatur deswegen die 1. Ordnung einigermaßen gut erfüllt wurde, zeigte sich hier, daß bei den Messungen bei tieferer und höherer Temperatur bedeutende Abweichungen von der formalen 1. Ordnung nach dem Gesamtdruck auftraten. Bei tiefer Temperatur erniedrigte sich die Ordnung d.h. es trat gebrochene Ordnung zwischen 0. und 1. auf und bei 180 - 210°C erfolgte Annäherung an die 2. Ordnung. Es wurde nun rein empirisch versucht, diesen Sachverhalt zu klären. In der Literatur werden mehrere Formeln angegeben, die die Kinetik der Äthylenhydrierung beschreiben sollen. Die wichtigsten seien hier angeführt: G.-M. Schwab (34) berechnet aus Werten von v.z.Strassens (35) folgende Abhängigkeit:

Abb. 13

Zur Bestimmung der scheinbaren
Aktivierungsenergien.



$$v = \frac{dp}{dt} = \frac{k_w \cdot b_{H_2} \cdot b_{\ddot{A}} \cdot (H_2) \cdot (\ddot{A})}{1 + b_{\ddot{A}} \cdot (\ddot{A})} \quad (8)$$

G.-M. Schwab und H. Zorn (17) finden an Ni-Skelettkontakten

$$v = \frac{k_w \cdot b_{H_2} \cdot b_{\ddot{A}} \cdot (H_2) \cdot (\ddot{A})}{1 + b_{H_2} \cdot (H_2) + b_{\ddot{A}} \cdot (\ddot{A})} \quad (9)$$

O. Toyama findet am Nickel (37)

$$v = \frac{k_w \cdot b_{H_2} \cdot b_{\ddot{A}} \cdot (H_2) \cdot (\ddot{A})}{(1 + b_{\ddot{A}} \cdot (\ddot{A}))^2} \quad (10)$$

Zur Diskussion dieser Gleichung siehe Anhang.

Durchrechnung dieser Formeln für meine Temperatur- und Druckverhältnisse ergaben, daß nur Formel 8 meine Versuchsergebnisse gut beschreiben konnte.

Formel 8 wurde 1935 von G.-M. Schwab aufgestellt, indem er auf die Äthylenabhängigkeit die Langmuirsche Adsorptionisotherme anwandte. Die von der Langmuir-Hinshelwood-Theorie der heterogenen Katalyse geforderte exponentielle Temperaturabhängigkeit der kinetisch gefundenen Adsorptionskoeffizienten, ließen sich an Messungen z. Strassens der Äthylenhydrierung bestätigen. Es konnte damit der ganze Hydrierungsverlauf und das Maximum der Geschwindigkeit mit der Temperatur erklärt werden. Die Gleichung kann folgendermaßen gedeutet werden: Die Hydrierungsgeschwindigkeit ist proportional der Oberflächenkonzentration des schwach adsorbierten H_2 und proportional ~~der~~ des mittelstark adsorbierten C_2H_4 ,

$$- \frac{dp}{dt} = k_w \cdot b_{H_2} \cdot (H_2) \cdot \frac{b_{\ddot{A}} \cdot (\ddot{A})}{1 + b_{\ddot{A}} \cdot (\ddot{A})} \quad (8)$$

wobei das C_2H_4 aber das H_2 nicht verdrängt! Siehe auch G.-M. Schwab: "Katalyse vom Standpunkt der chem. Kinetik" (36).

Der Faktor $b_{\ddot{A}} \cdot (\ddot{A}) / 1 + b_{\ddot{A}} \cdot (\ddot{A})$ drückt die Abhängigkeit vom Äthylennpartialdruck in Form einer Langmuirschen Adsorptionisotherme aus. $b_{\ddot{A}}$ ist der Adsorptionskoeffizient des Äthylens und b_{H_2} der Adsorptionskoeffizient des Wasserstoffs.

k_w ist die wahre Aktivitätskonstante, die sich aber hier wegen der reinen 1. Ordnung nach dem H_2 - Partialdruck nicht allein bestimmen läßt. Nach der Langmuir-Finshelwood-Theorie wird für $k_w \cdot b_{H_2}$ und $b_{\dot{A}}$ folgende Temperaturabhängigkeit gefordert:

$$k_w \cdot b_{H_2} = k_{ow} \cdot b_{oH_2} e^{- (q - \lambda_{H_2}) / RT} \quad (11)$$

$$b_{\dot{A}} = b_{o\dot{A}} e^{- \lambda_{\dot{A}} / RT} \quad (12)$$

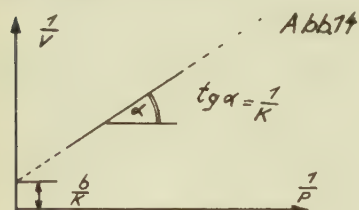
Hierbei ist:

- k_w = der wahre Aktivitätskoeffizient
- k_{ow} = der Frequenzfaktor
- b_{oH_2} = der temperaturunabhängige Faktor des Adsorptionskoeffizienten des Wasserstoffs
- $b_{o\dot{A}}$ = der temperaturunabhängige Faktor des Adsorptionskoeffizienten des Äthylens
- q_w = die wahre Aktivierungsenergie
- λ_{H_2} = die Adsorptionsenergie des Wasserstoffs
- $\lambda_{\dot{A}}$ = die Adsorptionsenergie des Äthylens

Der Adsorptionskoeffizient des Äthylens ($b_{\dot{A}}$) in Gleichung 9 ist nur sehr schwierig zu bestimmen, denn er ist eigentlich nur Korrektur eines großen Wertes, da meist die wahre Aktivierungsenergie viel größer ist. Nur bei der Hydrierung ist dies nicht so sehr der Fall. Auch läßt er sich nur bestimmen aus der Abweichung von der ganzzahligen Ordnung. Da diese bei meinen Messungen glücklicherweise erheblich ist, konnte $b_{\dot{A}}$ als Funktion der Temperatur angenähert bestimmt werden und damit auch $\lambda_{\dot{A}}$ und $q_w - q_{H_2}$.

Aus den Werten der theoretischen Durchrechnung von Gleichung 8 wurde eine Art Nomogramm angefertigt, in dem der Adsorptionskoeffizient des Äthylens ($b_{\dot{A}}$) variiert wurde und K willkürlich so gewählt wurde, daß alle Kurven von einer Anfangsgeschwindigkeit ausgingen. Aus der Krümmung der Kurven konnte dann das $b_{\dot{A}}$ entnommen werden (s. Abb. 15).

Diese Art der Bestimmung von b_H aus den vorhandenen P-V-Kurven war genauer und bequemer als die auch mögliche Auswertung aus der reziproken Auftragung von P und V, welche bei gebrochener Ordnung nach dem Gesamtdruck den Adsorptionskoeffizienten und K zu bestimmen gestattet nach der Formel



$$V = \frac{K \cdot (P_0 - P)}{1 + b \cdot (P_0 - P)} \quad (13)$$

$$1/V = 1/K \cdot 1/(P_0 - P) + b/K \quad (14)$$

Abb. 14: Zur Bestimmung des Adsorptionskoeffizienten nach Gleichung 14

Bei kleinem b_H wird die Bestimmung von b/K außerordentlich unsicher. Außerdem fallen bei dieser Auftragung die unsicheren Endwerte sehr ins Gewicht.

2532 Bestimmung des Adsorptionskoeffizienten des Äthylens
Wie schon oben erwähnt, wurden die b_H - Werte mit dem Nomogramm (Abb. 15) bestimmt. Wie dies vor sich ging, soll hier gezeigt werden. Zunächst sei hier die Berechnung des Nomogramms erklärt.

Gang der Berechnung für das Nomogramm zur Bestimmung von b_H .
Formel 8 sagt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit 1. Ordnung nach dem Wasserstoffpartialdruck ist und gebrochener Ordnung nach Äthylen, d.h. Abhängigkeit nach dem Äthylenpartialdruck in Form einer Langmuirischen Adsorptionsisotherme. Da b_{H_2} wegen der reinen 1. Ordnung nach H_2 nicht meßbar ist, (38) fassen wir zusammen:

$$k_w \cdot b_{H_2} = K \quad (15)$$

$$V = \frac{K \cdot b_H \cdot (H_2) \cdot (\ddot{A})}{1 + b_H \cdot (\ddot{A})} \quad (16)$$

Für die Berechnung des Nomogramms berechnen wir nur die Terme

$(H_2) \cdot (\ddot{A})$ und $1 + b_{\ddot{A}}(\ddot{A})$ und wählen $K \cdot b_{\ddot{A}}$ willkürlich so, daß alle Kurven durch einen gemeinsamen Anfang gehen.

Berechnung der Partialdrucke von Wasserstoff (H_2) und Äthylen ($\ddot{A}$) aus dem Gesamtdruck.

Die Umsetzung erfolgt nach Gleichung 1 und 2. Der experimentell festgestellte Wert für vollständig abgelaufene Reaktion (P_{∞}) ist 32,3 % von P_0 . Dies ist der von der Reaktion $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ verbrauchte Wasserstoff und somit, da 1 C_2H_4 1 H_2 verbraucht, der Anfangsgehalt an Äthylen. Also gilt:

$$(H_2)_0 = P_0 - P_{\infty} = P_0 - P_0 \cdot 32,3 / 100 \quad (17)$$

$$(\ddot{A})_0 = P_0 \cdot 32,3 / 100 \quad (18)$$

und die Partialdrucke als Funktion des Gesamtdrucks P

$$(H_2) = (H_2)_0 - (P_0 - P) \quad (19)$$

$$(\ddot{A}) = (\ddot{A})_0 - (P_0 - P) \quad (20)$$

P_0 war bei meiner Reaktion im Mittel 151,8 Torr. Somit

$$(H_2)_0 = 151,8 - 151,8 \cdot 32,3 / 100 = 102,7 \text{ Torr}$$

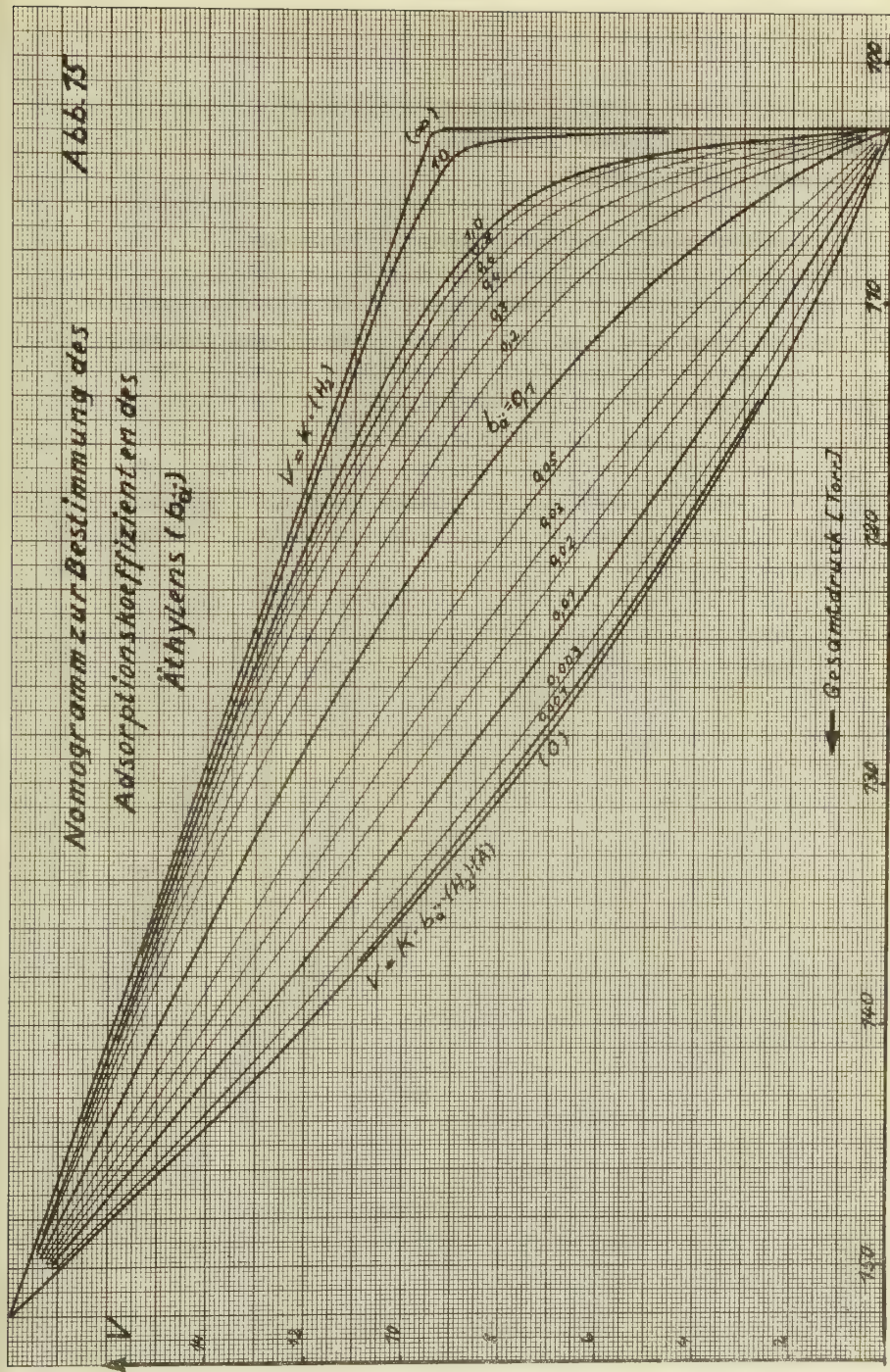
$$(\ddot{A})_0 = 151,8 \cdot 32,3 / 100 = 49,1 \text{ Torr}$$

In Tabelle 5 sind als Beispiel die Werte für die Berechnung der Kurve für $b_{\ddot{A}} = 1$ angegeben.

P	(H_2)	$(\ddot{A})$	$(H_2) \cdot (\ddot{A})$	$b_{\ddot{A}}(\ddot{A})$	$1 + b_{\ddot{A}}(\ddot{A})$	V	V bezogen
[Torr]	[Torr]	[Torr]	[Torr] ²			bei K=1	auf $V_0=18$
						[Torr/min]	
151,8	102,7	49,1	5050	49,1	50,1	100,8	18,0
140	90,9	37,3	3390	37,3	38,3	88,5	15,8
130	80,9	27,3	2210	27,3	28,3	78,1	14,0
120	70,9	17,3	1230	17,3	18,3	67,2	12,0
110	60,9	7,3	444	7,3	8,3	53,3	9,55
105	55,9	2,3	129	2,3	3,3	39,1	6,97
104	54,9	1,3	71,4	1,3	2,3	31,1	5,55
103	53,9	0,3	16,2	0,3	1,3	12,5	2,20
102,7	53,5	0	0	0	1	0	0

Abb. 15

Nomogramm zur Bestimmung des
Adsorptionskoeffizienten des
Äthylens (b_0)



In Abb. 15 sind als Nomogramm zur Bestimmung von b_H alle durchgerechneten Kurven angeführt.

Benutzung des Nomogramms

Zur b_H -Bestimmung wurden die V-P-Kurven (siehe z.B. Abb. 16 bis 19) durch einen passenden Faktor so transponiert, daß sie ebenfalls durch den gemeinsamen Anfangspunkt aller Kurven in Abb. 15 gingen. Beim Vorhandensein einer Induktionsperiode wurden natürlich die extrapolierten Anfangsgeschwindigkeiten benutzt. Der Faktor war $18/V_0$ (V_0 = Anfangsgeschwindigkeit). Durch Auftragen der transponierten Kurve auf Transparentpapier und Vergleich mit dem Nomogramm konnte gut die gleich verlaufende Kurve und damit deren b_H -Wert gefunden werden. Bei den Messungen mit 120 Torr Anfangsdruck wurde analog verfahren, nur mußte hier ein entsprechendes Nomogramm konstruiert werden.

25321 Zur Genauigkeit der b_H -Bestimmung

Bei näherer Betrachtung des Nomogramms zeigt sich, daß b_H nur in einem gewissen Bereich gut bestimmt werden kann (0,001 - 1). Dies ergibt sich auch leicht aus der Formel 16,

$$V = \frac{K(H_2) \cdot b_H(\bar{X})}{1 + b_H(\bar{X})} \quad (16)$$

für $b_H(\bar{X}) \gg 1$ geht die Formel über in

$$V = K \cdot (H_2) \quad (21)$$

d.h. 0. Ordnung nach Äthylbenzol mit 1. Ordnung nach dem Wasserstoffpartialdruck. Somit ist b_H nicht mehr meßbar.

Bei $b_H(\bar{X}) \ll 1$ geht die Formel 16 über in

$$V = K \cdot b_H \cdot (H_2) \cdot (\bar{X}) \quad (22)$$

d.h. 1. Ordnung nach dem Wasserstoff- und Äthylbenzolpartialdruck. b_H ist somit wiederum nicht mehr meßbar, da nur gebrochene Ordnungen die Bestimmung von Adsorptionskoeffizienten gestattet (33).

Beispiele zur Bestimmung des Adsorptionskoeffizienten von Äthylen

Zur Bestimmung von b_{H} seien als Beispiel jeweils 2 Reaktionen bei verschiedener Temperatur angeführt.

Abb. 16 und 17 zeigen Messungen an Li- dotierten Kontakt bei 130 und 180°C. Es ist daraus klar ersichtlich, daß sich die Reaktionsordnung verändert hat. Umrechnung wie S.38 beschrieben und Vergleich mit Abb. 15 ergibt für 130°C ein b_{H} von 0,07 und für 180°C ein b_{H} von ca. 0,007. Die genauen Berechnungen zeigen die Kurven in Abb. 16 und 17. Die Änderung von b_{H} am Ga-dot. Kontakt mit der Temperatur ist an zwei Reaktionen von 110° und 180°C dargestellt. Siehe Abb. 18 und 19.

Analog wurden die anderen Messungen ausgewertet.

Die Ergebnisse sind in Abb. 20 und 21 dargestellt. Die Länge der Striche soll die Fehlergrenze andeuten. Man sieht, daß sich bei manchen Messungen nur ein Grenzwert angeben läßt, und zwar bei den Reaktionen von 210° nur ein oberer Grenzwert und bei den Reaktionen am Li-dotierten Kontakt bei 110° nur ein unterer Grenzwert.

2533 Adsorptionswärmen des Äthylens an Li- und Ga- dotierten Kontakten

Aus der Abhängigkeit von b_{H} mit der Temperatur läßt sich die Adsorptionswärme des Äthylens (λ_{H}) berechnen (34)

$$b_{\text{H}} = b_{\text{H}0} e^{+\lambda_{\text{H}}/RT} \quad (12)$$

$$\text{oder} \quad \log b_{\text{H}} = \log b_{\text{H}0} + \lambda_{\text{H}}/4,57 \quad 1/T \quad (23)$$

wobei $b_{\text{H}0}$ der T- unabhängige Faktor des Adsorptionskoeffizienten ist. Die Bestimmung von λ_{H} geschah graphisch aus dem $\log b_{\text{H}} - 1/T$ - Diagramm. Aus Abb. 20 und 21 lassen sich so die Adsorptionswärmen des Äthylens berechnen.

Ergebniss:

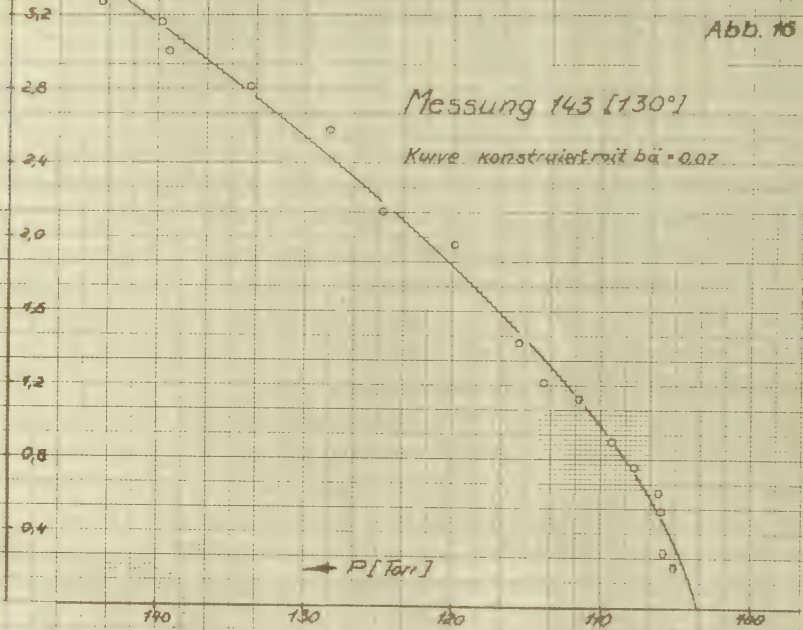
Li-dot. Kontakt : $\lambda_{\text{H}} = 13,8 \pm 2 \text{ Kcal}$

Ga-dot. Kontakt : $\lambda_{\text{H}} = 11,6 \pm 1,5 \text{ Kcal}$

$V [Torr]$

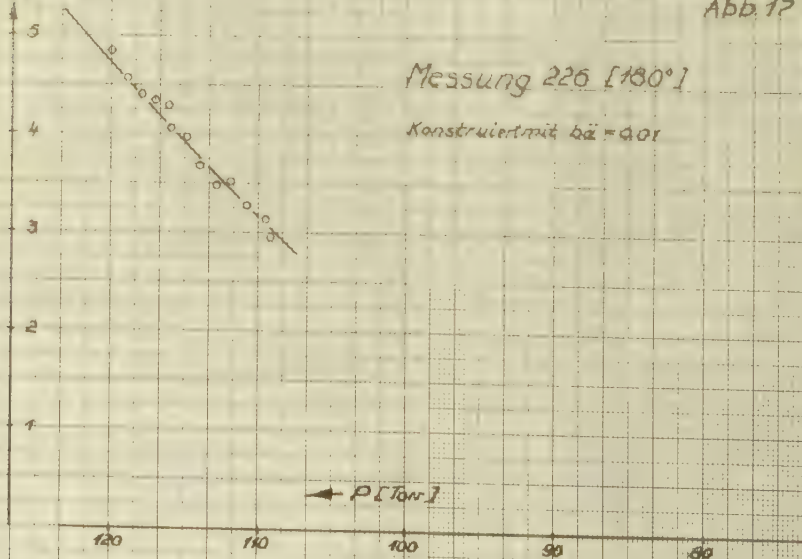
Beispiele zur Best. von $b\ddot{a}$ (Li)

Abb. 16



$V [Torr]$

Abb. 17



Beispiele zur Best. von b_0 (Ga)

Abb. 18

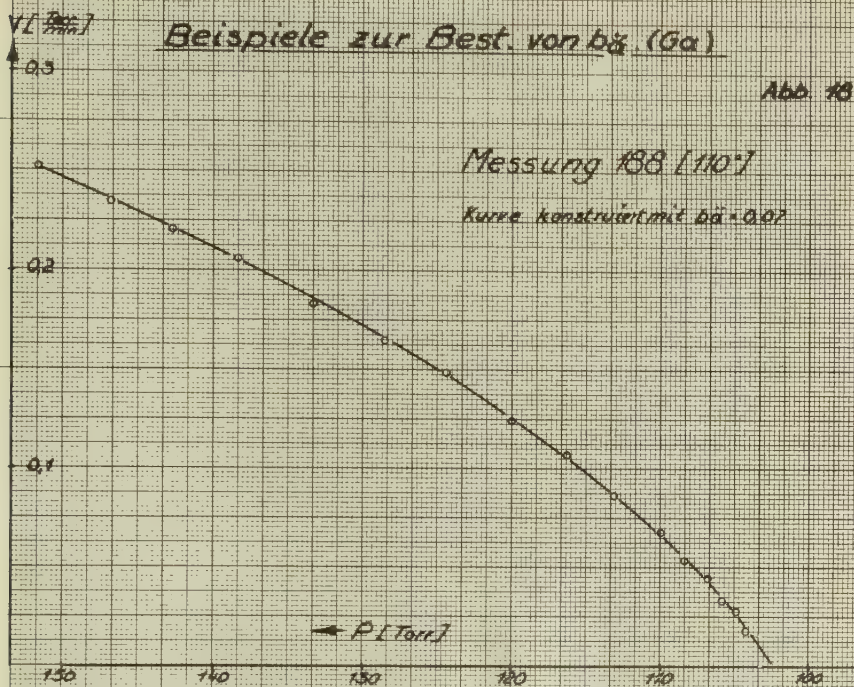
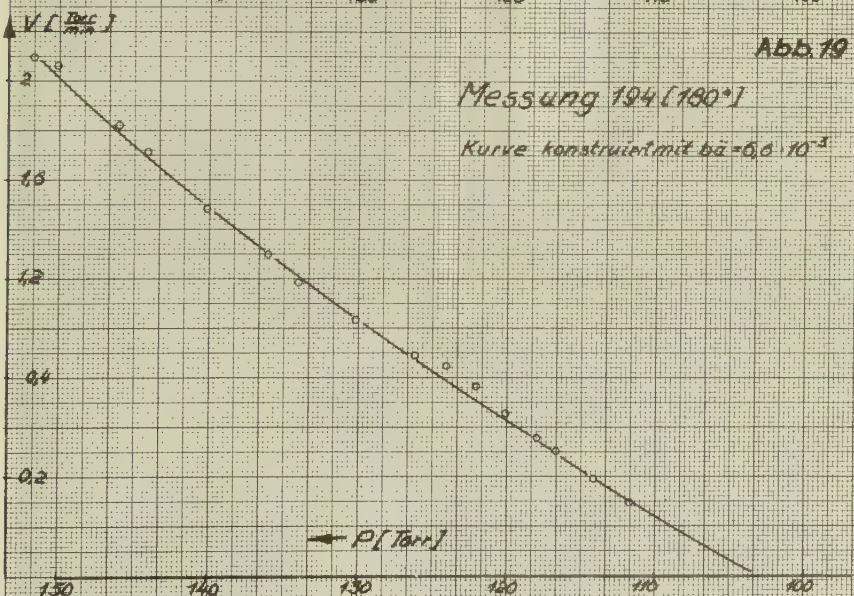
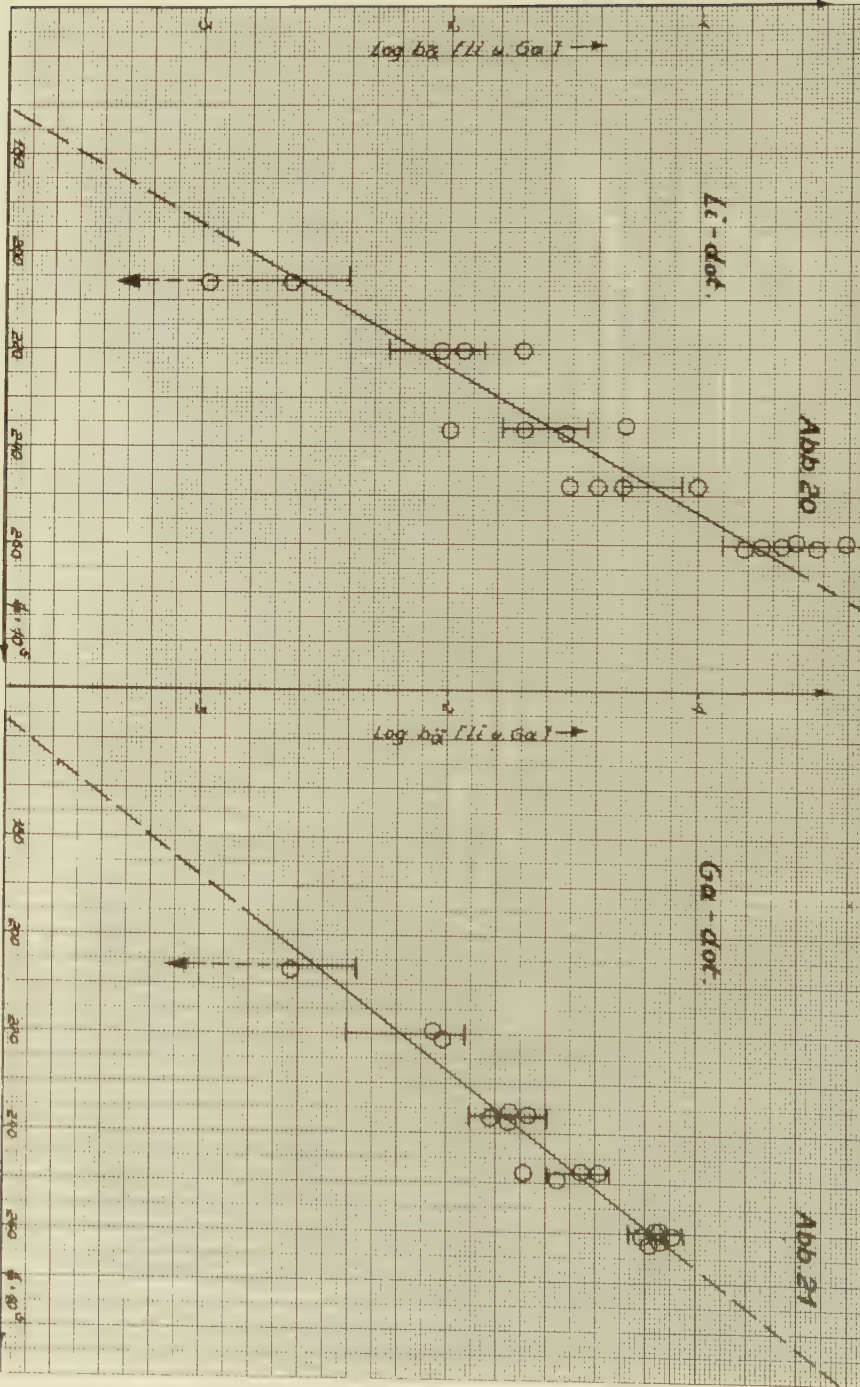


Abb. 19



Zur Bestimmung der Adsorptionswärme des Äthylens. (I_g)



Aus Abb. 20 und 21 geht hervor, daß besonders die Werte am Li- dot. Kontakt sehr streuen. Bei Ga- dot. Kontakt sind diese Werte genauer. Eine indirekte Bestätigung für die Richtigkeit der gewählten Geraden ergibt die nachfolgende Berechnung von K aus den experimentellen V-Werten mit den b_a - Werten, die aus dieser Geraden entnommen wurden. Diese Werte im $\log K - 1/T$ - Diagramm aufgetragen, sollten wiederum eine Gerade ergeben. Dies ist gut erfüllt und beweist, daß die gewählte Gerade in Abb. 20 die wahrscheinlichste ist. Es beweist auch die Richtigkeit der gewählten Auswertungen und Berechnungen.

2534 Berechnung von q_K am Li- und Ga- dotierten Kontakt
Aus Formel 8

$$V = \frac{k_w \cdot b_{H_2} \cdot (H_2) \cdot b_a(\text{\AA})}{1 + b_a(\text{\AA})} \quad (8)$$

haben wir, da sich k_w und b_{H_2} nicht getrennt bestimmen lassen (s.S.35) K definiert nach Formel 13

$$K = k_w \cdot b_{H_2} \quad (13)$$

Für dieses K wird nach Langmuir-Hinshelwood ebenfalls eine exponentielle Abhängigkeit von $1/T$ gefordert (s.S.34) nach Formel 11

$$K = k_w \cdot b_{H_2} = k_{ow} \cdot b_{oH_2} \cdot e^{-(q_w - \lambda_{H_2})/RT} \quad (11)$$

oder logarithmiert

$$\log K = (\log k_{ow} + \log b_{oH_2}) - (q_w - \lambda_{H_2})/4,57 \cdot 1/T \quad (24)$$

Daraus definieren wir, da sich q_w und λ_{H_2} ebenfalls nicht allein bestimmen lassen und sich somit die wahre Aktivierungsenergie q_w nicht bestimmen läßt, sondern nur deren Differenz mit der Adsorptionswärme des Wasserstoffs λ_{H_2} :

$$- q_K = - (q_w - \lambda_{H_2}) \quad (25)$$

An einem Beispiel soll nur gezeigt werden, wie die Berechnung der K-Werte durchgeführt wurde. Formel 16 ergibt umgeformt nach K:

$$K = \frac{V \cdot (1 + b_{\text{H}_2} \cdot (\text{H}_2))}{(\text{H}_2) \cdot (\text{A}) \cdot b_{\text{A}}} \quad (26)$$

In dieser Formel wurde mit ausgeglichenen V- und b_{H_2} - Werten eingegangen und zwar für die experimentell gemessenen Temperaturen 110, 130, 150, 180 und 210°C. Die V- Werte wurden aus Abb. 13 entnommen (Mittelwerte der Meßpunkte). Die ausgeglichenen b_{H_2} - Werte wurden aus der in Abb. 20 und 21 oder Abb.22 gezeichneten Geraden bei den jeweiligen Temperaturen entnommen. Die Partialdrucke des Wasserstoffs (H_2) und des Äthylens (A) lassen sich nach den Formeln 17, 18, 19 und 20 (s.S36) leicht berechnen.

Als Beispiel sei die Berechnung von K am Ga- dot. Kontakt bei 150° und 150 Torr Anfangsdruck angeführt.

Die mittleren Anfangsdrucke des Wasserstoffs (H_2)₀ und Äthylens (A)₀ sind für 150 Torr Anfangsdruck

$$(\text{H}_2)_0 = 102,7 \text{ Torr} \quad (\text{A})_0 = 49,1 \text{ Torr}$$

Bei 140 Torr Gesamtdruck bei welchem die Geschwindigkeiten in Abb. 13 gemessen wurden, betragen die Partialdrucke des Wasserstoffs (H_2) und des Äthylens (A) nach Formel 17 u. 18

$$(\text{H}_2) = 90,9 \text{ Torr} \quad ; \quad (\text{A}) = 37,3 \text{ Torr}$$

Zur Bestimmung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit und mittleren experimentellen Temperatur entnehmen wir aus dem Punkthaufen bei 150°C ($1/T = 236,0 \cdot 10^{-5}$) die mittleren Werte

$$\log V = 0,915 - 1 \quad ; \quad V = 0,823 \text{ Torr/min}$$

und ein mittleres $1/T$

$$1/T = 236,5 \cdot 10^{-5} \quad (149,8^\circ\text{C})$$

Für diese Temperatur entnehmen wir aus Abb. 22

$$\log b_{\text{H}_2} = 0,223 - 2 \quad ; \quad b_{\text{H}_2} = 1,67 \cdot 10^{-2}.$$

Mit diesen Werten gehen wir in Gleichung 26 ein und finden für K:

$$K = \frac{0,823 \cdot (1+37,3 \cdot 1,67 \cdot 10^{-2})}{90,9 \cdot 37,3 \cdot 1,67 \cdot 10^{-2}}$$

Ergebnis:

$$K = 0,0236 [\text{min}^{-1}], \log K = 0,372 - 2$$

Analog lassen sich aus den mit 120 Torr Anfangsdruck gemessenen V-Werte die log K-Werte berechnen. Sie sind in Abb. 22 mit Δ bezeichnet. Man sieht, daß sie sich in die log K-1/T-Geraden einordnen (mit Berücksichtigung des leichten Aktivitätsabfalles). Auswertung der Meßpunkte ergibt:

$$\text{Li-dot. Kontakt : } q_k = 13,3 \pm 1,5 \text{ Kcal}$$

$$\text{Ga-dot. Kontakt : } q_k = 16,5 \pm 1 \text{ Kcal}$$

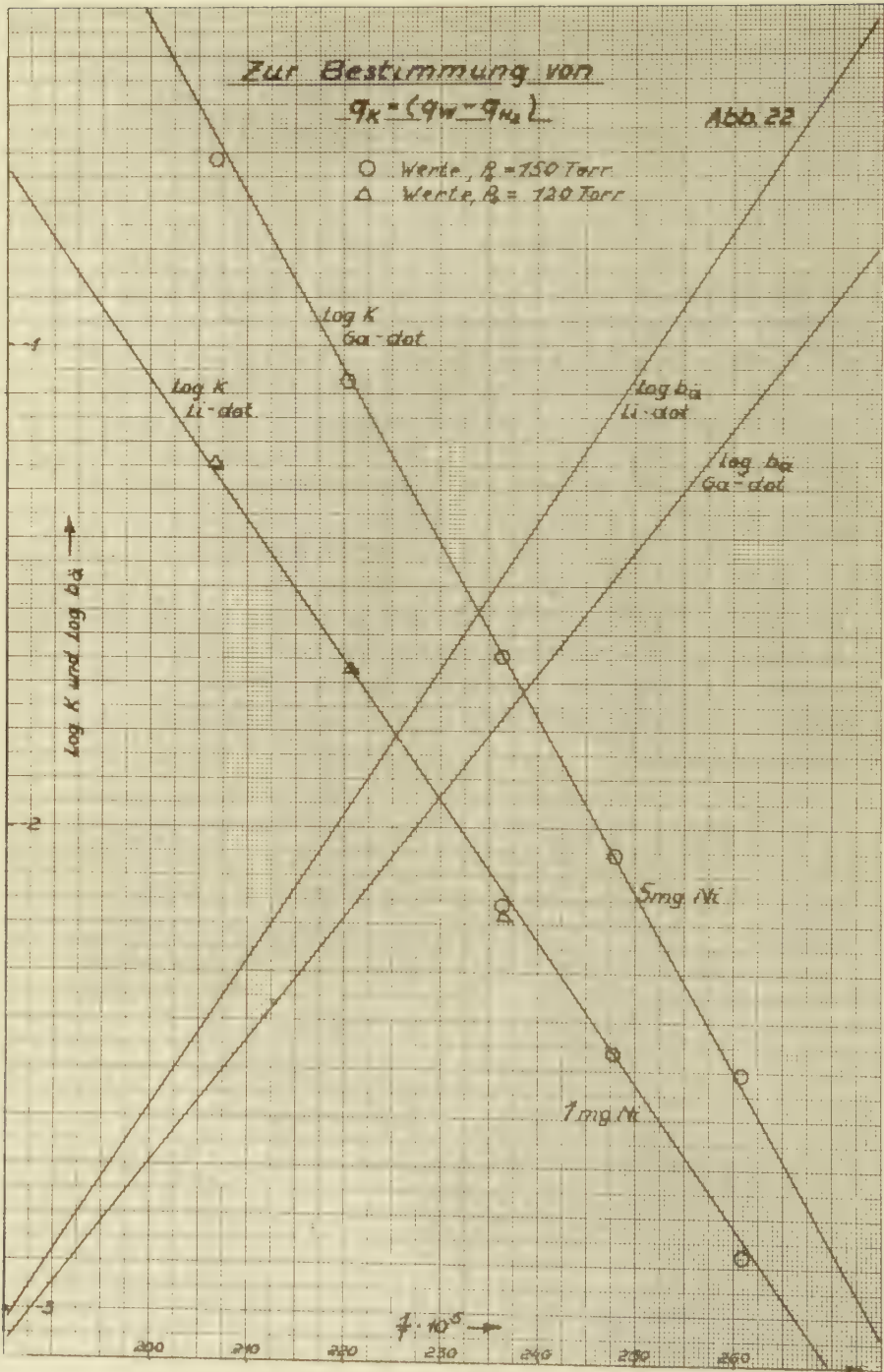
Zum Vergleich wurden auch noch einmal die log b_g -Linien eingezeichnet. Man sieht also, daß die Dotierung sowohl die Adsorptionsenergie als auch q_k beeinflusst. Es soll nun versucht werden, eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden.

Zur Bestimmung von

$$q_K = (q_w - q_{H_2})$$

Abb. 22

- Werte, $P_0 = 750$ Torr.
- △ Werte, $P_0 = 120$ Torr.



3 Theoretische Diskussion der Meßergebnisse

31 Allgemeines zur angewandten Kinetik

311 Diskussion der Geschwindigkeitsgleichung

In der Äthylenhydrierung wurden schon die widersprechendsten Ergebnisse gefunden. Eine ausführliche Diskussion derselben soll weiter hinten unter 4 (s.S. 67) stattfinden. Die hier empirisch für brauchbar befundene Gleichung wurde 1934 von G.-M. Schwab (34) aus Ergebnissen v. z. Strassen (35) abgeleitet, indem er auf die Äthylenabhängigkeit die Langmuirsche Adsorptionsisotherme anwandte. Er konnte damit diese Ergebnisse gut beschreiben. Auch die Ergebnisse der meisten Arbeiten über die Äthylenhydrierung lassen sich als Sonderfälle dieser Gleichung einordnen. Z.B. finden viele Autoren (66 u. 67) 0. Ordnung nach C_2H_4 und 1. Ordnung nach H_2 . Dies läßt sich leicht ableiten. Bei tiefen Temperaturen ist $b_A \cdot (\bar{A}) \gg 1$ und somit geht Gleichung 16 über in

$$V = K \cdot (H_2) \quad (21)$$

Eine weitere Besonderheit der Äthylenhydrierung ist das Maximum der Geschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur, das sich mit dieser Gleichung erklären läßt aus der Überkompensation der allgemeinen Geschwindigkeitszunahme mit der Temperatur durch die Desorptionswärme des Äthylens. Bei hohen Temperaturen wird $b_A \cdot (\bar{A}) \ll 1$ und somit geht Gleichung (16) in die Form über:

$$V = K \cdot b_A \cdot (H_2) \cdot (\bar{A}) \quad (22)$$

Für diese zwei Sonderfälle folgt für die scheinbaren Aktivierungsenergien:

1. als Grenzwert für tiefe Temperaturen

$$-q_s = d \ln v / d(1/T) = - (q_w - \lambda_{H_2}) = -q_k \quad (27)$$

d.h. wahre Aktivierungsenergie minus Adsorptionswärme des H_2

2. als Grenzwert für hohe Temperaturen

$$-q_s = d \ln v / d(1/T) = - (q_w - \lambda_{H_2}) - \lambda_a = -(q_k - \lambda_a) \quad (28)$$

d.h. die scheinbare Aktivierungsenergie ist gleich der wahren Aktivierungsenergie minus der Ads.wärme des H_2 und des C_2H_4 . Da die Ads.wärme des Wasserstoffs in meinem Fall nicht meßbar ist, läßt sich aus K als Funktion der Temperatur nur q_k bestimmen, also die Differenz aus der wahren Aktivierungsenergie und der Adsorptionsenergie des H_2 angeben. Die wahre Aktivierungsenergie kann somit nur mit anders erhaltenen Adsorptionswärmen des H_2 abgeschätzt werden.

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit der Äthylenshydrierung mit der Temperatur finden viele Autoren, wenn auch oft bei sehr abweichenden Temperaturen. So findet z.Strassen (35) an Ni-Band bei tiefen Drucken ein Maximum schon bei $63^\circ C$. C. Schuster (41) findet an metallaktivierter Kohle ein Maximum bei $130^\circ C$. G.-M. Schwab und Zorn (17) berechnen bei Ni-Skelett-kontakten ein Maximum bei $180^\circ - 200^\circ C$. Die meisten Autoren finden ein Maximum bei $150^\circ - 200^\circ C$. Die Abweichungen von einem einheitlichen Wert sind also so erstaunlich groß, daß sie auch nicht durch veränderte Versuchsbedingungen, wie andere Druckverhältnisse erklärt werden können.

32 Änderung der Kinetik durch die Dotierung

Wie ordnen sich nun meine Ergebnisse in dieser Hinsicht ein? Da meine Ergebnisse in dem gemessenen Bereich von $110^\circ - 210^\circ C$ gut mit der Theorie übereinstimmen, läßt sich mit einiger Berechtigung auf den weiteren Verlauf der $\log V-1/T$ -Kurve bei höheren und tieferen Temperaturen schließen. Dies ist in Abb. 29 u. 22 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß erstaunlicherweise beim Ga-dot. Kontakt das Maximum ganz unterdrückt ist und q_s gegen ca. + 5 Kcal geht. Bei Li-dot. Kontakt ist das Maximum äußerst breit und die negative q_s ca. minus 0,5 Kcal, also sehr gering. Dies läßt sich leicht berechnen. Mit den gefundenen Werten für q_k und λ_a ergibt sich als Grenzwert für hohe Temperatur am Ga-dot Kontakt nach 22 und 28

$$q_s = q_k - \lambda_a = 16,5 - 11,6 = + 4,9 \text{ Kcal},$$

also kein Maximum!

Für den Li-dot. Kontakt ergibt sich als Grenzwert für hohe Temperaturen:

$$q_s = q_k - \lambda_a = 13,3 - 13,8 \text{ Kcal} = - 0,5 \text{ Kcal},$$

also ein sehr flaches Maximum mit einem großen Temperaturbereich bei dem die scheinbare Aktivierungsenergie q_s Null ist. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt zwischen 250 - 280°C also im Vergleich zu anderen Autoren sehr hoch (s. Abb. 29).

Der Tieftemperatur-Grenzwert der scheinbaren Aktivierungsenergie.

Für q_s bei Zimmertemperatur bis 100°C wurden auch schon sehr abweichende Ergebnisse gefunden, z.B. 3,6; 5; 6; 13; 10,7 (Literatur(66) u. (67)). Hier wurden bei 110°C am Ga-dot. Kontakt 12,0 Kcal und am Li-dot. Kontakt 12,1 Kcal gefunden, also relativ hohe Werte. Als Grenzwert bei tiefer Temperatur ergibt sich für q_s nach Gleichung 19 und 23

$$q_s = q_k = q_w - \lambda_{H_2}$$

am Ga-dot. Kontakt $q_s = 16,5 \text{ Kcal}$

und am Li-dot Kontakt $q_s = 13,3 \text{ Kcal}$

Man sieht also daß sich Li- und Ga-dot. Kontakt beachtlich in ihren b_a u. q_k - Werten unterscheiden. Da sich die Kontakte bei völlig gleicher Herstellung usw. nur durch ihren relativ geringen Gehalt von 0,2 Atom% Li^+ bzw. Ga^{3+} pro ZnO unterscheiden, muß dies für die Aktivitätsänderung verantwortlich gemacht werden. Es soll nun versucht werden, den Mechanismus dieser Beeinflussung des Kontaktes durch die Dotierung abzuleiten.

33 Versuch einer Erklärung des Dotierungseinflusses

331 Elektronentheorie der Katalyse

Wie schon oben erwähnt, standen früher mehr geometrische

Faktoren zur Erklärung der Katalysewirkung im Vordergrund, wie z.B. die Theorie der aktiven Zentren und die Theorie des Zusammenhangs zwischen Gitterparameter und Katalysewirkung. Mit den Arbeiten von G.-M. Schweb (3 u. 4) rückte der elektronische Faktor in den Blickpunkt des besonderen Interesses. Auch bei den Hydrierungsreaktionen wird heute dem elektronischen Faktor erhöhte Bedeutung zugesprochen. Die umfangreichen Arbeiten von O. Beeck über die Aktivität von Metallfilmen für die Äthylendehydrierung wurden von ihm zuerst als Funktion des Gitterparameters gedeutet (40). Ein Jahr später zeigte er, daß man dies ebensogut auch als Funktion des d-Bandcharakters der Metalle erklären konnte. Bei der Hydrierung von Styrol am Cu - Ni-Legierungen fand man, daß bei 60 Atom% Cu die Aktivität sehr stark heruntersinkt (41). Auch andere Eigenschaften wie die Magnetisierung und Leitfähigkeit weisen hier einen Sprung auf. Dies wird gedeutet durch die Auffüllung der d- Lücken des Nickels durch die Elektronen des zulegierten Kupfers.

Bei Nickel-Skelettkontakten fand man einen Zusammenhang zwischen Hydrierungswirkung und Wasserstoffgehalt und deutete dies durch elektronische Beeinflussung (42). Im Großen und Ganzen kann man sagen, daß der Einfluß des elektronischen außer Zweifel gestellt ist, jedoch ist man noch weit von einer quantitativen Deutung entfernt (45). Man weiß, daß die Elektronen des Substrates und des Katalysators miteinander in Wechselwirkung treten und dies für die Katalyse wesentlich ist.

332 Die Elektronentheorie der Hydrierung

Bei der Katalyse wird allgemein Chemisorption wenigstens eines Reaktionspartners vorausgesetzt. Je nach Übergang der Elektronen vom Metall zum Substrat oder umgekehrt, teilt man die Reaktionen in Akceptor- oder Donatorreaktion ein (3 u. 4). Die Hydrierungsreaktion betrachtet man allgemein als Donatorreaktion. Die Tatsache, daß die besten Hydrierungskatalysatoren Übergangsmetalle wie Fe, Co, Ni, Rh usw. sind, berechtigt zu dem Schluß, daß das unbesetzte d-Band dieser Metalle für die Hydrierung wichtig ist. Es wurde sogar ein

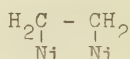
direkter Zusammenhang zwischen Hydrierungswirkung und α -Bandcharakter aufgestellt (42).

333 Mechanismus der Äthylenhydrierung

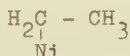
Während der gesamte Mechanismus der Äthylenhydrierung noch recht unklar ist, weis man doch recht vieles über die Adsorption der einzelnen Partner.

3331 Adsorption des Äthylens

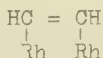
Schon Sabatier und Senderes (28) fanden, daß sich Äthylen an Nickel zersetzt. Sie fanden bei etwas höherer Temperatur Bildung von Äthan und teerartigen Produkten am Nickelkontakt. Durch elektrische und magnetische Messungen wurde festgestellt, daß Elektronen an den Kontakt abgegeben worden sein mußten (46 u. 47). R. Eischens (48) fand durch Infrarotabsorptionsmessungen eine Schwingungsbande, die zwischen denen von Äthlen und Äthan liegt. Sie wird folgendem Adsorptionszustand zugeschrieben



Sie fanden auch eine zweite Schwingungsbande, die folgendem Zustand zuzuschreiben wäre:



H. Pickering (49) findet bei der Adsorption von C_2H_4 an Rhodiumspiegeln durch IR-Messung folgenden Komplex:



Auf die Bildung solcher Komplexe führt auch O. Beeck (42), die Selbstvergiftung der Äthylenhydrierung zurück.

3332 Adsorption von Wasserstoff

Beim Wasserstoff werden heute folgende Adsorptionszustände angenommen. Durch Messung des Kontaktpotentials (50) der Leitfähigkeit und des Elektrodenpotentials (51) bei geringer

Belegung Bildung von



und bei großer Belegung

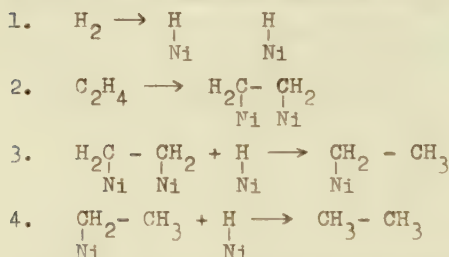


Welcher dieser beiden, oder ob er überhaupt einer dieser beiden Zustände für die Katalyse maßgebend ist, kann nicht entschieden werden.

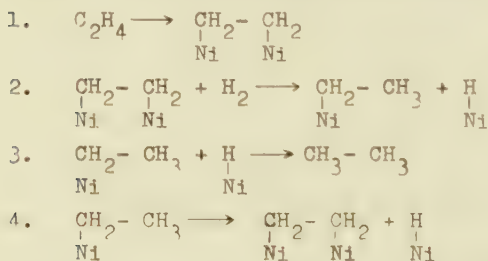
3333 Elementarakt der Äthylenhydrierung

Zusammenfassend kann man den Elementarakt der Äthylenhydrierung folgendermaßen formulieren.

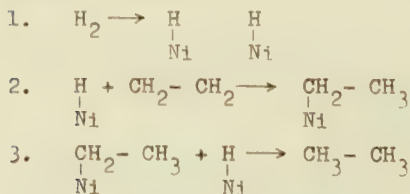
Nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (I)



oder nach Eley-Rideal-Mechanismen (II u. III)



nach O. Beeck (III)



Zu Mechanismus I

Im allgemeinen wird in der heterogenen Katalyse dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus der Vorrang gegeben. Die kinetische Gleichung, die diesen Mechanismus beschreiben sollte, müßte eine quadratische Abhängigkeit nach $(1 + b_{\text{g}}(\text{Ä}))^2$ im Nenner haben und sollte deswegen ein Maximum der Geschwindigkeit als Funktion des Äthylenpartialdruckes haben. Diese Gleichung soll im Anhang diskutiert werden.

Zu Mechanismus II

Mechanismus II stellt einen Eley-Rideal-Mechanismus dar. Ihm würde unsere Gleichung folgen. Diesen Mechanismus vertreten E. Rideal und G. Twigg aus Deuterierungsversuchen (52). Vor allem dem Zustand $\text{II}_2(\text{Ni}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ wird große Bedeutung zugemessen. Von ihm aus sollen Hydrierung und Deuteriumaustausch vor sich gehen. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wird so erklärt, daß beide Reaktionen einen verschiedenen Temperaturkoeffizienten haben und daß bei höheren Temperaturen der Austausch die Hydrierung übertrifft. Auch der Austausch von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Deuterium soll nach II_3 über diesen Zwischenzustand verlaufen (53).

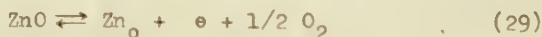
Zu Mechanismus III

Mechanismus III wird von O. Beeck vertreten (42) und zwar aus Vorbelegungsversuchen. Wird der Kontakt mit H_2 vorbelegt, so geht die Reaktion schnell. Wird er aber mit C_2H_4 vorbelegt, so geht die Reaktion sehr langsam. Dies könnte aber auch durch die vergiftende Wirkung des Äthylens erklärt werden.

Um zusammenzufassen: Bei der Äthylenhydrierung wird zumindest ein Reaktionspartner, wahrscheinlich Äthylen, in einer Donatorreaktion chemisorbiert. Für die Chemisorption sind die d-Lücken des Nickels wichtig. Daß diese beeinflusst werden können, wurde schon unter 331 (s.S.50) erläutert. In unserem Fall wird eine Beeinflussung durch den Träger Zinkoxyd und dessen unterschiedliche Fehlordnung angenommen. Wie dies geschehen kann, soll hier abgeleitet werden.

334 Halbleitereigenschaften des Zinkoxydes

3341 Die Halbleitereigenschaften des reinen Zinkoxydes
Die Halbleitereigenschaften des reinen Zinkoxydes wurden schon viel untersucht. ZnO ist bei hoher Temperatur ein Eigenhalbleiter, bei mäßiger Temperatur ein n-Typ Halbleiter. Die Eigenhalbleitung wird durch Fehlordnung des ZnO-Gitters erzeugt (54). In jedem Kristallgitter besteht ein Fehlordnungsgleichgewicht, das im Falle des reinen ZnO von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Im reinen ZnO wirkt sich das so aus, daß ungeladene Zinkatome (Zn^0) oder einfach positiv geladene Zinkionen (Zn^+) auf energiereichen Zwischengitterplätzen sitzen. Diese Zinkatome haben eine niedrigere Ionisierungsenergie als Zinkatome auf normalen Gitterplätzen d.h. sie können ihr Elektron leichter ins Leitfähigkeitsband abgeben. Sie bilden ortsfeste Donatorterme (Abb. 24), die innerhalb der verbotenen Zone liegen und deren Potential meist nur 0,1 - 0,01 eV unter dem Leitfähigkeitsband liegt. Daher können von ihnen aus thermische Elektronen leicht ins Leitfähigkeitsband gehoben werden. Dies kann unter Verwendung der Schottkyschen Symbole mit folgender Gleichung formuliert werden:



oder als Massenwirkungsgesetz

$$(Zn^0) \cdot (e) = k \cdot (O_2)^{-1/2} \quad (30)$$

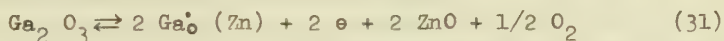
Die Leitfähigkeit ist also eine Funktion der fehlgeordneten Zn^+ - Ionen und diese wiederum eine Funktion der Temperatur und des O_2 - Partialdruckes.

Diese Fehlordnung kann aber auch durch anderswertige Fremdionen, die ins ZnO-Gitter eingebaut werden, beeinflusst werden. Diesen Einbau von Fremdionen, der in der Halbleitertechnik äußerst wichtig ist und auf dessen Wirkung unter anderem der Kristallgleichrichter und der Transistor beruhen, nennt man Dotierung. Die Dotierungsionen müssen ähnliche Ionenradien wie das Wirtsgitter haben, damit sie gut eingebaut werden

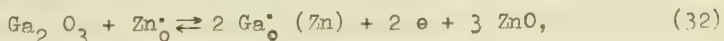
und das Gitter nicht allzusehr verzerren. Für ZnO (Ionenradius des Zn^{2+} 0,83) sind geeignete Stoffe Li^+ (0,78) und Ga^{3+} (0,62 Å). Mit diesen Stoffen wurde unser ZnO dotiert. Hier soll der Einfluß dieser Stoffe abgeleitet werden.

3342 Ableitung des Dotierungseinflusses

Der Einbau des Ga_2O_3 kann nach Wagner und Hauffe (66) auf zwei Arten vor sich gehen. Die zwei Ga^{3+} Ionen verdrängen zwei Zn^{2+} -Ionen; diese zwei Zn^{2+} -Ionen ergeben mit zwei O^{2-} -Ionen eine Gittererweiterung, während das dritte O^{2-} auf zwei Arten reagieren kann, damit Elektroneutralität hergestellt wird. 1. kann für das dritte O^{2-} Ion ein anderes aus dem Gitterverband außen unter Zurücklassung der beiden negativen Ladungen als $1/2 \text{O}_2$ gasförmig desorbiert werden, wobei die zwei Ladungen im Kristall herumvagabundieren, was nach Schottky stöchiometrisch wiedergegeben werden kann.

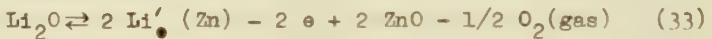


2. Kann das Galliumoxyd mit fehlgeordneten Zinkionen reagieren und zwei ZnO bilden, das Zinkoxyd wird dann seine beiden Valenzelektronen an das Gitter abgeben, wenn es nicht schon vorher infolge thermischer Ionisation in $\text{Zn}^\bullet_\text{O}$ und Elektron dissociiert war

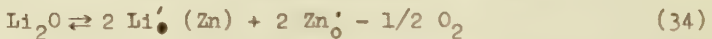


Welcher von beiden Mechanismen bevorzugt wird, ist von der Temperatur und dem O_2 - Partialdruck abhängig. In beiden Fällen wird aber die Leitfähigkeit erhöht infolge der Erhöhung der Konzentration der freien Elektronen, welche zur Kompensation der um eins höheren Ladung des Galliums notwendig sind. Dies bewirkt wiederum eine Beeinflussung des Fehlordnungsgleichgewichtes, da, wie oben abgeleitet, im thermodynamischen Gleichgewicht bei gegebener O_2 - Partialdruck die Konzentration der Zinkionen auf Zwischengitterplätzen umgekehrt prop. der Konzentration an freien Elektronen ist. Die Verhältnisse bei der Li-Dotierung ergeben sich ähnlich. Zwei Zn^{2+} -Ionen werden

durch Li^+ -Ionen verdrängt. Eines davon bildet mit dem Sauerstoff des Li_2O ZnO unter Erweiterung des Gitters, das zweite Zn^{2+} -Ion wird auf einen Zwischengitterplatz gedrängt, wo es ein freies Elektron einfängt (Elektronenacceptor). Nach dem oben angeführten Fehlordnungsgleichgewicht Formel 30 wird durch den Überschuß der Zinkionen auf Zwischengitterplätzen die Anzahl der freien Elektronen vermindert ($p\text{O}_2$, T constant!) Dies kann durch folgende Einbaugleichung dargestellt werden:



oder mit Einstellung des Fehlordnungsgleichgewichtes



Beide Mechanismen sind möglich, entscheidend wird der O_2 -Partialdruck sein. Zusammenfassend kann man sagen: Einbau von Gallium erhöht die Leitfähigkeit des Zinkoxydes und Einbau von Lithium erniedrigt sie. Als Nächstes muß der Kontakt Metall-Halbleiter betrachtet werden.

335 Kontakt Metall-Halbleiter

3351 Elektronische Verhältnisse des Kontaktes Metall-Halbleiter

Die ganz genaue Ableitung kann nicht in diesem Rahmen gebracht werden (Literatur 55). Die Theorie von den Metallhalbleitergrenzschichten ist von grundlegender Bedeutung für die Halbleiter-Gleichrichtertheorie und Transistorphysik. Die Verhältnisse beim Kontakt Ni/ZnO werden genau beschrieben durch die Theorie der Metall-Überschußhalbleitergleichrichter. Bei innigem Kontakt n-Leiter/Metall bildet sich zunächst eine Randschicht aus, die durch den Übertritt von Elektronen vom Halbleiter ins Metall gebildet wird. Da diese aus Donator-terminen stammen, ist die Dicke dieser Schicht erstens temperaturabhängig, zweitens nicht beliebig groß, sondern ihre Ladungsdichte fällt exponentiell ins Innere des Halbleiters ab. Außerdem ist die Schicht noch vom Kontaktpotential des betreffenden Metalls abhängig. Sie wird sich wie schematisch in Abb. 25 gezeichnet in diesem Fall etwa 100 Atomschichten

Abb. 23

Bandschema des Ni

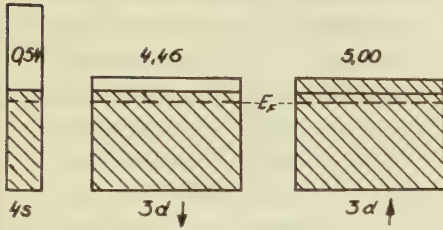
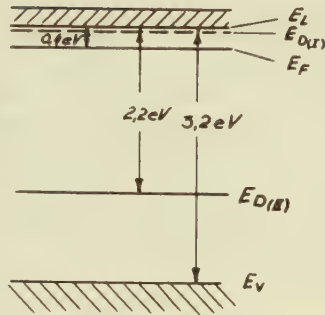


Abb. 24

Bandschema des ZnO



Symbole zu Abb. 24

E_L = Energie des Leitfähigkeitsbandes

$E_{D(II)}$ = Energie der Donatortermen des Vorganges $Zn^{2+} + e \rightleftharpoons Zn^{2+}$

$E_{D(I)}$ = Energie der Donatortermen des Vorganges $Zn^{+} + e \rightleftharpoons Zn$

E_F = Fermikante

Kontakt Metall - Halbleiter

Abb. 25: Abfall der Störstellenkonzentration ins Halbleiterinnere

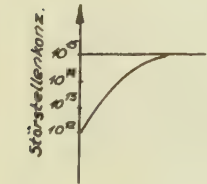
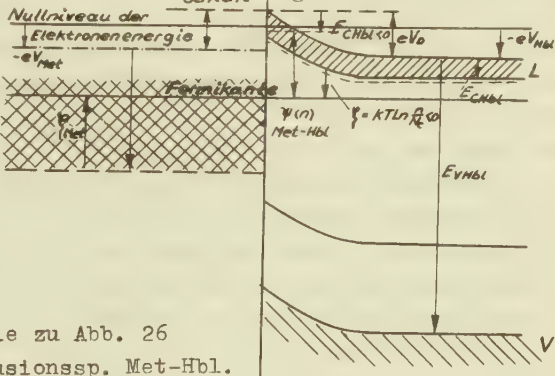


Abb. 26: Bänderverzerrung im Halbleiter bei

Doppel-schicht gemeinsamen Fermineiveau



Symbole zu Abb. 26

eV_D = Austrittsdiffusionssp. Met-Hbl.

N_C = effektive Zustandsdichte im Leitungsband

eV_{Hbl} = Elektronenenergie an der oberen Kante des Valenzbandes

n_D = metallseitige Elektronenkonz. der Schottkyschen Randschicht

eV = Emitterspannung n = Elektronendichte

eV_{Met} = Emissionsp. des Metalls φ = Kontaktpotential Met-Hbl.

$\varphi_{Met/Hbl}$ = Übertrittsarbeit Met-Hbl

weit in den Halbleiter hinein ausbilden (Formel siehe unten). Dagegen wird die Störstellenkonzentration im Inneren des Halbleiters nur von dessen Donatorengehalt beeinflusst. Zur Anpassung der Fermipotentiale (mittleres Elektronenniveau) an der Grenze Metall/Halbleiter werden die Energiebänder gehoben. Die Bänderverzerrung im Halbleiter bei gemeinsamen Fermi-niveau ist in Abb. 26 dargestellt. Darin bedeutet der Abstand der punktierten unteren Grenze des Leitungsbandes vom Fermi-niveau die Übertrittsarbeit $\psi^{(m)}_{\text{Met./Hbl.}}$. Bei gegebener effektiver Zustandsdichte im Leitungsband L ergibt sich die Randschichtelektronenkonzentration n_r

$$n_r = N_c \cdot e^{\frac{\psi^{(m)}_{\text{Met./Hbl.}}}{k \cdot T}} \quad (35)$$

Es fließen also vom Überschußhalbleiter Elektronen ins Metall ab und füllen dessen Leitfähigkeitsband auf. Da aber die Elektronen des Leitungsbandes und des d-Bandes (s. Abb. 26) miteinander im Gleichgewicht stehen, wird damit auch die Zahl der d-Band Elektronenlücken vermindert. Wie wir schon auf Seite 50 erwähnt haben, ist aber deren Vorhandensein für die Katalyse am Nickel maßgebend. Ihre Verminderung oder Vermehrung wird die Zahl der chemisorbierten Moleküle vermindern oder vermehren und dadurch die Katalyse begünstigen oder hemmen. Dies ist tatsächlich der Fall.

Es hängt nun aber auch davon ab, ob die Ni-Teilchen klein genug sind bzw. die Halbleiterteilchen groß genug, um einen meßbaren Effekt auf das Elektronenniveau des Nickels zu verursachen. Darum waren wir bestrebt, das Nickel so weit als möglich mit Zinkoxid zu "verdünne", um eine meßbare Beeinflussung des Katalysators zu bekommen.

3352 Struktur meiner Katalysatoren

Im Hinblick auf obige Verhältnisse ist es interessant, näheres über die Struktur meiner Katalysatoren zu wissen:

An einer anderen Stelle unseres Institutes wurden Elektronenbeugungsaufnahmen dieses Kontaktes gemacht. Als bemerkenswertes Ergebnis wurde gefunden, daß nur das NiO sowohl beim benutzten, als auch beim unbenutzten Kontakt sichtbar war. Der benutzte Kontakt ist beim Herausnehmen schwarz, wird aber dann sofort gelbgrün, er oxydiert sich also sofort. Daß in der Elektronenbeugungsaufnahme nur NiO sichtbar ist, wäre vielleicht so zu deuten, daß das NiO außen sitzt und kleine Kriställchen bildet (durch Elektronenbeugung werden nur Oberflächen abgebildet). Aus der Tatsache, daß nur das NiO komplette Debeye-Scherrer-Kreise bildete und durch Messung der BET-Oberfläche eines ähnlich hergestellten NiO-Präparates, wurde die Teilchengröße zu $4 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-4} Würfelkantenlänge abgeschätzt. Dies würde ca. 100 Atomlagen Ni entsprechen! Näheres siehe H. Polle (56).

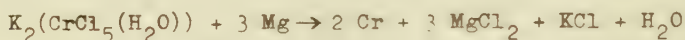
336 Untersuchung eines Modellkontaktes aus Chrom und Berylliumoxyd hinsichtlich des Trägereinflusses mit Röntgenkantenabsorption

Neben der Hauptarbeit, Messung an Ni - ZnO mit Hilfe der Katalyse, liefen Bemühungen, die elektronischen Verhältnisse des Kontaktes Metall-Halbleiter auch mit physikalischen Methoden nachzuweisen. Es sollte ein Metall-Halbleiterkontakt hergestellt werden, um mit Hilfe der Röntgenkantenabsorption untersucht zu werden. Die Wahl fiel auf Chrom und Berylliumoxyd, und zwar aus folgenden Gründen: Die Präparate wurden im Physikalischen Institut untersucht mit einer Apparatur, die nur auf Chrom eingestellt war. BeO wurde als Träger gewählt, da der Träger die Röntgenkantenabsorption des Metalls nicht stören sollte. Dies ist bei BeO wegen der niedrigen Ordnungszahl seiner Bestandteile der Fall. Der Chromgehalt sollte mindestens 3,5 % betragen. Es war nun zur Herstellung dieser Kontakte das experimentell

sehr schwierige Problem gestellt, Cr in möglichst feiner Verteilung auf das BeO aufzutragen und sonst irgendwie in innigen Kontakt damit zu bringen. Dies ist sehr schwierig, da wenige Methoden bekannt sind, das metallische Chrom feinverteilt darzustellen. Als erstes wurde versucht, sehr feinverteiltes Chrompulver mit BeO zusammenzubringen.

Darstellung von Cr-BeO mit feinstverteiltem Cr-Pulver.

Nach Vorschrift Brauer, Handb.präp.anorg.Chemie (39) läßt sich Cr-Pulver durch Reduktion eines Cr-Komplexes mit Magnesium darstellen nach der Formel



Dies wurde ausgeführt. Nach Reinigung blieb ein feines Cr-Pulver übrig. Dieses Cr-Pulver wurde durch Sedimentieren in Fraktionen verschiedener Korngröße aufgeteilt. Fraktion 11 und 12, die bis zu 80 Minuten zum Absitzen benötigten, wurden für meine Versuche verwendet. Mikroskopische Untersuchung dieses Pulvers ergab, daß es aus sehr kantigen Körnern in der Größe von 1 μ bestand. Das BeO wurde durch Erhitzen von Be (HQ)₂ und durch halbstündiges Glühen bei 900°C dargestellt. Es wurden hergestellt: ein Vergleichspräparat aus grobem Cr-Pulver und BeO mit 3,5% Cr. Dieses Präparat wurde nicht gesintert. Dann das zu untersuchende Präparat, aus dem feinsten Cr-Pulver und BeO, mit ebenfalls 3,5% Cr im Gemisch. Dieses Pulver wurde mit 100 kg/cm² zu Tabletten gepreßt und dann noch im Hochvakuum 45 Minuten bei 1000°C gesintert. Die Sinterung wurde dann abgebrochen, da sich ein Metallspiegel an der kalten Stelle der Apparatur zeigte. Es sollte sich so eine innige Verbindung von Cr und BeO nach Art eines "Cermet" (das sind Festkörper, die aus Metall- und Oxydpulvern zusammengesintert sind und zum Teil außergewöhnliche Eigenschaften haben) ergeben. Das gesinterte Präparat war spröde. Die Untersuchung im physikalischen Institut ergab, daß nur die Linien von reinem, metallischem Cr vorhanden waren.

Um das Cr in noch feinerer Verteilung auf das BeO aufzu-

tragen, wurde nun versucht das Metall aus einer metallorganischen Verbindung aus der Gasphase auf BeO niederzuschlagen. Die Wahl fiel auf Dibenzolchrom Cr (C₆H₆)₂. Solches wurde uns in dankenswerter Weise von Herrn Prof. Dr. E.O.Fischer (anorgan. Institut der Universität) zur Verfügung gestellt. Da Dibenzolchrom unbeständig gegen Luft und Feuchtigkeit ist, mußten die Versuche im Vakuum ausgeführt werden. Um die Zersetzlichkeit des Komplexes festzustellen, wurden zunächst Vorversuche ausgeführt. Eine kleine Menge wurde im Vakuum in ein Glasrohr eingeschmolzen und steigender Temperatur ausgesetzt. Bei 300°C begann das Präparat zu sublimieren, um sich an kälteren Stellen als schöne Kristalle wieder abzusetzen. Bei 345°C begann die Zersetzung, welche sich durch Auftreten eines Metallspiegels bemerkbar machte. Bei 370° war das Glas nicht mehr durchsichtig. Es hatte sich ein schöner Metallspiegel gebildet. Aufgrund dieser Versuchsergebnisse wurden die entsprechenden Mengen Komplex und BeO in einer Ampulle aus Supremaxglas (ungefähr 6 cm lang und 1 cm Durchmesser) im Vakuum eingeschmolzen. Um das Chrom in feiner Verteilung auf das gesamte BeO aufzutragen, sollte die Zersetzung unter dauernder Durchmischung vor sich gehen. Dies wurde durch folgende Versuchsanordnung verwirklicht (Abb. 28): Das Zersetzungsglasrohr wurde in ein längeres Porzellanrohr eingebracht und mit Asbest festgeklemt. Dann wurde ein Röhrenofen auf Zersetzungstemperatur gebracht und anschließend die Zersetzung unter dauerndem Drehen 15 Minuten lang bei 400°C ausgeführt. Anschließend wurde noch weitere 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen und dann die Ampulle herausgenommen. Es hatte sich ein grauschwarzes Pulver gebildet. Am Glas hatte keine Abscheidung des Cr stattgefunden. Ähnlich wurde ein Vergleichspräparat hergestellt: Ein Aluminiumplättchen wurde auf diese Weise mit Cr bedampft. Die Untersuchung im physikalischen Institut ergab, daß bei beiden Präparaten die Cr-Linien anders als die von reinem Cr waren. Es muß sich ein unreines Cr abgeschieden haben, möglicherweise Chromcarbid. Da aus der Literatur bekannt ist, daß Chrom-Carbonyl bei der Zersetzung auch ähnliches Cr ergibt,

dieses aber durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in reines Cr übergeht, wurde beschlossener, mein Präparat ebenfalls im Wasserstoffstrom zu sintern. Die Sinterung erfolgte im durch BTS-Katalysator nachgereinigtem Wasserstoff bei 1000°C 45 Minuten lang. Nochmalige Untersuchung ergab, daß sich die Absorptionslinien dieses Präparates nicht verändert hatten. Nun wurde versucht, Cr-BeO durch direkte Verdampfung von Cr herzustellen. Dies erwies sich wieder als außerordentlich schwierig. Da das Cr wegen seines hohen Siedepunktes (2660°C) nur sehr schwer zu verdampfen ist, und auch weil ein möglichst reines Cr niedergeschlagen werden sollte, mußte während der Bedampfung ein sehr gutes Vakuum herrschen. Es wurde deswegen eine neue Pumpanlage mit einer dreistufigen Hg-Dampfmaschine gebaut. Außerdem sollte das Pulver allseitig bedampft werden und deswegen während des Bedampfens irgendwie umgewälzt werden. Als zusätzliches Hindernis stellte sich heraus, daß das BeO sehr lange Gas abgibt und daß das entgaste BeO (vielleicht elektrostatisch) sehr zusammenklebt. Auf Grund dieser Schwierigkeiten wurde folgende Aufdampfapparatur benutzt: Sie ist in Abb. 29 dargestellt. Sie besteht aus einem flaschenartigen Gefäß von 0,75 l Rauminhalt. Die Kupferelektroden wurden mit Picéin eingekittet. Der eigentliche Verdampfer war eine aus Wolframdraht von 0,5 mm Durchmesser eng gewickelte Spirale, in die ein Stückchen Cr-Metall eingebracht wurde. Durch elektrisches Heizen wurde daraus das Cr verdampft. Der Aufdampfprozess wurde folgendermaßen durchgeführt: Zuerst wurde das BeO entgast. Dazu wurde das ganze Gefäß auf $300 - 400^{\circ}\text{C}$ gehalten und auch innen durch die glühende Verdampferspirale geheizt. Nach 4-5 Stunden Entgasten wurde dann der Strom gesteigert, bis bei heller Weißglut der Wolframspirale die Verdampfung des Cr begann. Es wurde nur ein kleiner Teil des Cr verdampft, dann abkühlen gelassen, das Aufdampfgefäß bei geschlossenen Hähnen (um das Vakuum aufrechtzuerhalten) abgenommen und dann das BeO durch Drehen des ganzen Gefäßes umgewälzt. Dieser Vorgang wurde wegen der Adhäsion des entgasten BeO-Pulvers durch eingebrachte Porzellanstückchen unterstützt. Dann wurde wieder an die Pumpe angeschlossen, wieder eine halbe Stunde entgast und der Aufdampfprozess

wiederholt. Der gesamte Aufdampfprozess geschah so in 6 - 7 Stufen. Die Verdampfung wurde durch Wiegen der Aufdampfschale und des Cr verfolgt. Das Cr verdampfte quantitativ. Wolfram war maximal bis zu 3,5% des Chromgewichtes verdampft. Ähnlich wurde als Vergleichspräparat ein Aluminiumplättchen verdampft. Untersuchung dieser Präparate im physikalischen Institut ergab, daß die Linien des metallischen Cr vorliegen.

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß mit Hilfe von Röntgenkantenabsorptionsmessungen keine Beeinflussung des Cr durch den Träger BeO nachzuweisen war. Dies kann vielleicht daran liegen, daß bei meinen Präparaten der Kontakt Cr-BeO noch nicht genügend groß war. Es könnte aber auch sein, daß dies nicht an der Herstellung liegt, sondern an dem Träger BeO. Dieses Oxid ist in reinem Zustand ein sehr guter Isolator. Die Zahl der Leitungselektronen (oder Defektelektronen) dürfte also zu gering sein, um eine Beeinflussung des Cr herbeizuführen. Man müßte durch Dotierung ein BeO mit höherer Leitfähigkeit erzeugen. Am besten wäre es natürlich, wenn man ein System wie meine Katalysatoren untersuchen könnte. Hier hat der Träger eine hohe Elektronenkonzentration und das Metall wäre leicht durch chemische Methoden in innigen Kontakt mit seinem Träger zu bringen.

Abb. 27

Zur Zersetzung von Dibenzolchrom.

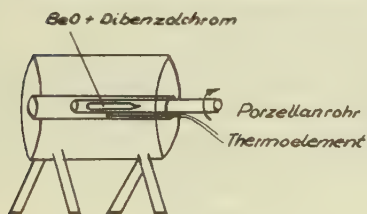
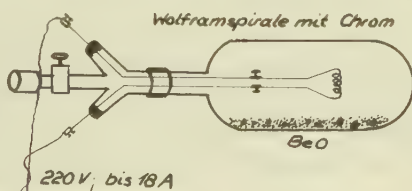


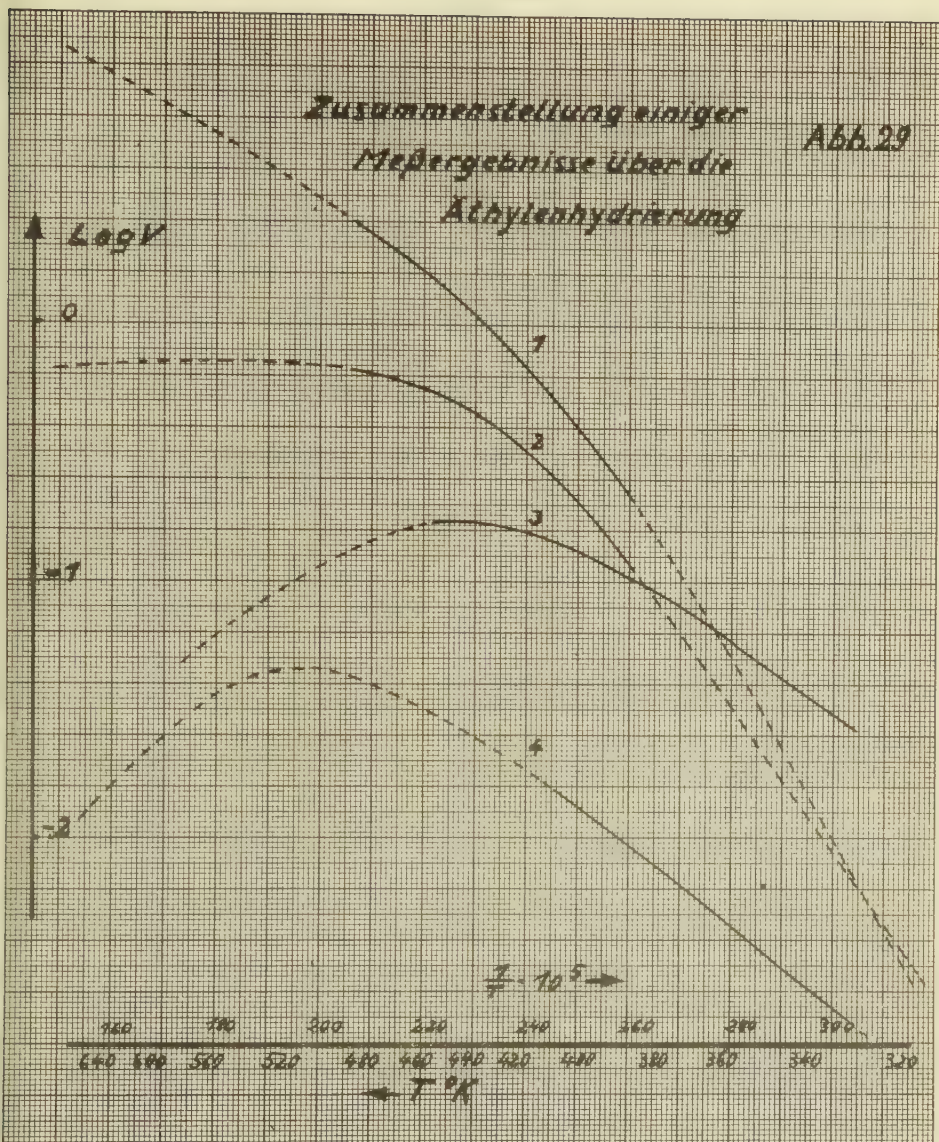
Abb. 28

Zur Bedampfung von BeO mit Cr.



337 Vergleich von Theorie und Experiment

Es seien nun noch einmal alle theoretischen Ergebnisse kurz zusammengefaßt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Äthylenhydrierung ist eine Donstorreaktion, d.h. es gehen Elektronen vom Substrat in das d-Band des Nickels über oder treten mit ihnen in Wechselwirkung. Auf dieser Wirkung beruht die Katalyse. Beim Kontakt Metall/Halbleiter werden Leitungs- und d-Bandelektronen, da beide voneinander abhängen, beeinflußt. Zinkoxyd ist ein n-Leiter, was noch durch den Einfluß des Wasserstoffs verstärkt wird (57). Li-dot. Zinkoxydträger sollte wegen seiner geringen Elektronenkonzentration im Vergleich zu Ga-dot. Zinkoxydträger die Hydrierungswirkung des Nickel-Katalysators begünstigen und Ga-dot. die Hydrierungswirkung verschlechtern. Dies steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Der Li-dot. Kontakt sollte wegen weniger gefüllten d-Bandes Äthylen stärker adsorbieren, der Ga-dot. Kontakt schlechter. Dies ist ebenfalls der Fall. Am Li-dot. Kontakt wurden für die Äthylenadsorption eine Adsorptionswärme von 13,8 Kcal und am Ga-dot. Kontakt eine Adsorptionswärme von 11,4 Kcal gefunden. Vergleicht man unsere Werte mit anderen Ergebnissen für die Adsorptionswärme des Äthylens, so findet z.B. z. Strassen (35) 17,3 Kcal für reines Ni. R.Klar (60) findet 16 Kcal, Schwab und Zorn (17) finden 13,7 Kcal. Mit obiger Überlegung könnte man dies so deuten: An reinem Nickel findet besonders starke Adsorption statt (17,3 Kcal). Die Werte von G.-M. Schwab und H. Zorn (17) stammen von einem Raneynickelkontakt, der aus der Legierung Ni/Si mit 68 % Nickel hergestellt wurde. Diese ist mit Natronlauge schwer zersetzlich und das Silizium läßt sich erst bei stundenlangem Kochen aus dem Kontakt herauslösen. Dieser Kontakt enthält wahrscheinlich noch Silicium, welches vielleicht die Schwäche der Adsorption (13,7 Kcal) bewirken könnte. Bei meinen Kontakten ist die Adsorptionswärme des Äthylens des Li-dot. Kontaktes fast gleich der Adsorptionswärme des G.-M. Schwab - Zornschen Kontaktes (13,8 im Vergleich zu 13,7 Kcal) aber beim Ga-dot. Kontakt geringer (11,4 Kcal).



- 1) Ga-dotiert, 5,1 mg Ni
- 2) Li-dotiert, 1 mg Ni
- 3) Aus G.-M. Schwab-Zornschen Angaben (17) für meine Druck-
verhältnisse berechnet (willkürliche Katalysatormenge).
- 4) Aus z.Strassen-Schwabschen Werten (34) für meine Verhält-
nisse berechnet (willkürliche Katalysatormenge).

Wasserstoffadsorption und wahre Aktivierungsenergien.

Da bei mir λ_{H_2} nicht gemessen werden konnte, kann auch die wahre Aktivierungsenergie an diesem Kontakt nicht gemessen werden. Nimmt man den Wert aus (17) für $\lambda_{H_2} = 12,5$ Kcal und schätzt man nach Formel (25) die wahre Aktivierungsenergie so findet man $q_k = (q_w - \lambda_{H_2})$, $q_w = 12,5 + 13,3 = 25,8$ Kcal (Li-dot. Kontakt).

Die wahre Aktivierungsenergie sollte also sehr hoch sein. Daraus ist zu schließen, daß der Einfluß des Trägers auf die Wasserstoffadsorption oder die wahre Aktivierungsenergie sehr groß sein muß.

Auch der Vergleich von q_k - Werten von z. Strassens (35) = 7,3 Kcal mit meinen Werten 13,3 (Li) und 16,5 (Ga) berechtigt zu diesem Schluß.

4 Anhang

(Zur Diskussion des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus)

Die hier verwendete Kinetik würde mit einem Ridealmechanismus übereinstimmen, bei dem das ads. C_2H_4 mit H_2 aus der Gasphase oder aus der van der Waalschen Adsorptionsschicht reagieren sollte. Auch könnte man diese Gleichung als Sonderfall der Schwab-Zornischen Gleichung betrachten, bei schwacher Adsorption des Wasserstoffs

$$v = \frac{k_w \cdot b_{H_2} \cdot b_A \cdot (\bar{A}) \cdot (H_2)}{1 + b_{H_2} \cdot (H_2) + b_A \cdot (\bar{A})} \quad (9)$$

Dies würde bedeuten, Adsorption von H_2 und C_2H_4 an getrennten Bezirken.

Dagegen wurden schwerwiegende Einwände erhoben. Im allgemeinen glaubt man, daß der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus weiter verbreitet sei als der Eley-Rideal-Mechanismus. Dies würde bedeuten, daß Wasserstoff und Äthylen aus dem Chemisorptionszustand reagieren müssen. Abgesehen davon, daß zwischen Chemisorption und van der Waalsscher Adsorption keine scharfe Grenze gezogen werden kann, hält man heute auch die Aktivierung des Wasserstoffs durch physikalische Adsorption für möglich. A.Eucken (58) schließt aus theoretischen Berechnungen, daß nicht der chemisorbierte Wasserstoff, sondern ein Wasserstoffmolekül aus dem adsorbierten Zustand kurz vor der Trennung in Atome für die Hydrierung an günstigsten wäre. Auch G.-M. Schwab und E. Killmann (59) schließen aus theoretischen Berechnungen und Messung der o-p- H_2 Katalyse an Ni auf eine ähnliche Aktivierung des Wasserstoffs. C.Wagner und K.Hauffe schließen auf eine Kettenreaktion in der van der Waalsschen Schicht oder eine Reaktion mit H_2 -Molekülen (61).

Die Anwendung des reinen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bei schwacher Adsorption des Wasserstoffs, würde Gleichung 8 übergehen in

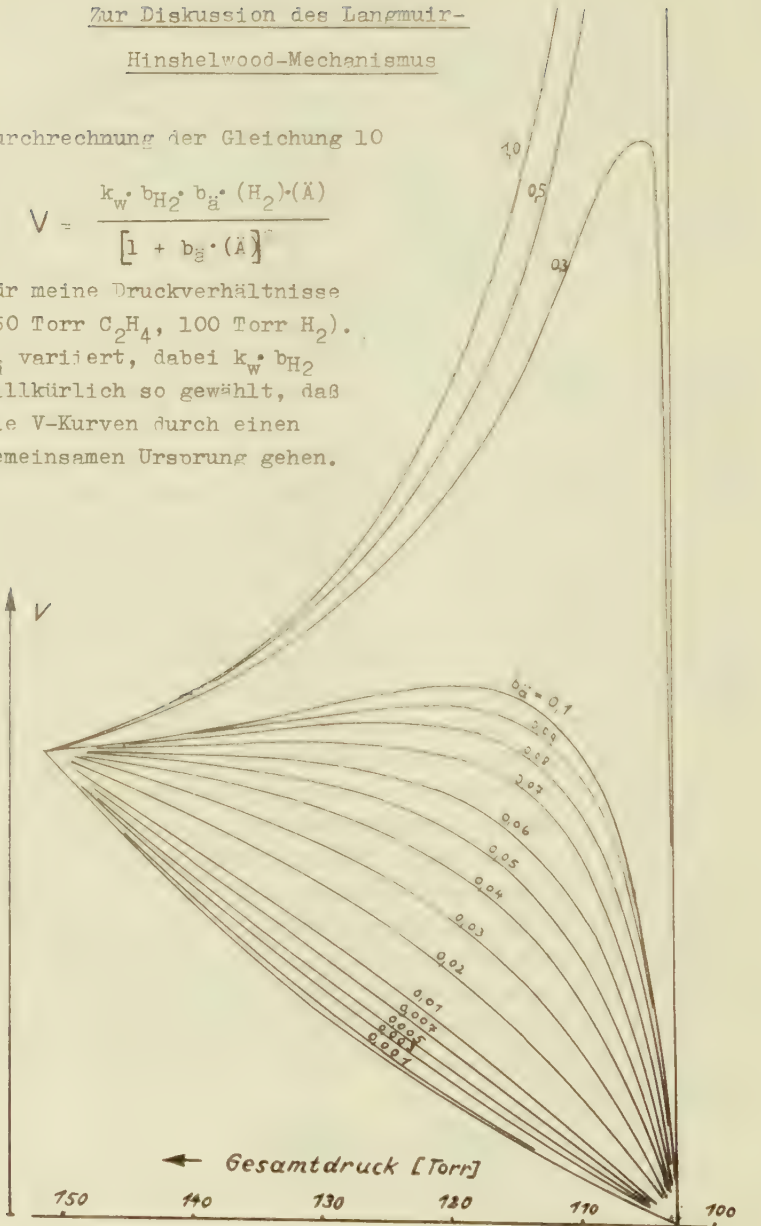
$$v = \frac{k_w b_{H_2} \cdot b_A \cdot (\bar{A}) \cdot (H_2)}{(1 + b_A \cdot (\bar{A}))^2} \quad (10)$$

Zur Diskussion des Langmuir-
Hinshelwood-Mechanismus

Durchrechnung der Gleichung 10

$$V = \frac{k_w \cdot b_{H_2} \cdot b_{\dot{A}} \cdot (H_2) \cdot (\dot{A})}{[1 + b_{\dot{A}} \cdot (\dot{A})]}$$

für meine Druckverhältnisse
(50 Torr C_2H_4 , 100 Torr H_2).
 $b_{\dot{A}}$ variiert, dabei $k_w \cdot b_{H_2}$
willkürlich so gewählt, daß
die V-Kurven durch einen
gemeinsamen Ursprung gehen.



Diese Gleichung wurde von mir für meine Verhältnisse durchgerechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. (30) dargestellt. Betrachtung dieser Kurven und theoretische Überlegung ergeben, daß bei Gültigkeit obiger Gleichung ein Maximum der Geschwindigkeit als Funktion des Äthylenpartialdruckes auftreten müßte. Dieses Maximum wurde auch einmal andeutungsweise gefunden und zwar von Toyama (62), weshalb er auch auf obige Gleichung schließt. In seiner Arbeit (62) wurde das Maximum nicht direkt gefunden, sondern nur indirekt aus dem Abfall einiger Meßpunkte geschlossen. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Partialdruckes des Äthylens wäre jedenfalls nur sehr flach.

Auch K.J. Leidler (63) gibt aus theoretischen Überlegungen dieser Gleichung den Vorzug. Es könnte aber sein, daß das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Äthylenpartialdruckes bei Toyama durch Verdriftung vorgetäuscht wurde. Auch in meiner Arbeit machten sich lange Induktionsperioden bemerkbar die nicht erklärt werden konnten. Der gleichen Ansicht ist auch J.G. Foss, der dieser Induktionsperiode besondere Aufmerksamkeit schenkte (64). In einer neueren Arbeit, die besonders in Hinblick auf das Druckmaximum der Äthylenhybridierung ausgeführt wurde, konnte bis 5 atm Äthylenpartialdruck (dies ist eine Größenordnung mehr als bei den bisherigen Arbeiten!) kein Maximum der Hybridierungsgeschwindigkeit gefunden (65) werden.

5 Zusammenfassung

Es wurde die Äthylenhydrierung an Nickel-Zinkoxyd-Mischkatalysatoren untersucht besonders im Hinblick auf die Änderung der Kinetik und der scheinbaren Aktivierungsenergie als Funktion der verschiedenen Fehlordnung des Halbleiters ZnO als Träger.

Die Katalysatoren wurden hergestellt durch Abrauchen der Nitrate. Sie hatten die Zusammensetzung 1 Ni zu 8 ZnO. Die Fehlordnung ergab sich durch Dotieren mit 0,2 Atom% Li^+ bzw. Ga^{3+} pro ZnO, die als Nitrate bei der Zersetzung zugegeben wurden. Zur Einstellung des Fehlordnungsgleichgewichtes wurde 4 Stunden bei 800°C gesintert. Vor der Verwendung wurden die Katalysatoren in der Apparatur reduziert.

Die Aktivität dieser Katalysatoren fiel am Anfang der Messungen zunächst stark ab, blieb aber dann nach 6 - 7 Versuchen fast konstant.

Die Hydrierungsgeschwindigkeit (V) war zwar am Ga-dotierten Kontakt kleiner als am Li-dotierten Kontakt, stieg aber mit der Temperatur stärker an, das bedeutet, daß die scheinbare Aktivierungsenergie am Ga-dot. Kontakt größer war als am Li-dot. Kontakt. Außerdem war die $\log V - 1/T$ - Kurve beim Li-dot. Kontakt stärker gekrümmt.

Zur isothermen Kinetik wurde festgestellt, daß die Messungen erste Ordnung nach H_2 zeigten und gebrochene Ordnung nach C_2H_4 .

Die Ergebnisse konnten mit Hilfe der von G.-M. Schwab gefundenen Gleichung 8, in der er auf die Äthylenabhängigkeit die Langmuirsche Adsorptionsisotherme anwandte, gedeutet werden.

Für die Adsorptionswärme des Äthylens wurde gefunden: am Li-dot. Kontakt $13,8 \pm 2$ Kcal und am Ga-dot. Kontakt $11,6 \pm 1,5$ Kcal.

Für q_k = wahre Aktivierungsenergie minus Adsorptionswärme des Wasserstoffs wurde gefunden: am Li-dot. Kontakt $13,4 \pm 2$ Kcal und am Ga-dot. Kontakt $16,5 \pm 1$ Kcal. Daraus ergibt sich mit obiger Gleichung daß die wahre Aktivierungsenergie ver-

hältnismäßig groß sein muß.

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Temperatur liegt am Li-dot. Kontakt sehr flach und bei sehr hoher Temperatur ($250 - 280^{\circ}\text{C}$). Am Ga-dot. Kontakt ist es auffallenderweise ganz unterdrückt.

Als oberer Grenzwert der scheinbaren Aktivierungsenergie für tiefste Temperaturen ergibt sich aus obigen Werten am Li-dot. Kontakt $13,4 \pm 2$ Kcal und am Ga-dot. Kontakt $16,5 \pm 1$ Kcal.

Als unterer Grenzwert der scheinbaren Aktivierungsenergie als Funktion der Temperatur ergibt sich für höchste Temperaturen am Li-dot. Kontakt minus 0,5 Kcal, am Ga-dot. Kontakt plus 4,9 Kcal.

Es wurde der Versuch gemacht, diese Veränderung der katalytischen Aktivität des Katalysators durch die Dotierung zu erklären. Mit Hilfe der Elektronentheorie der Katalyse und der Theorie des Kontaktes Metall/n-Halbleiter konnte die Beeinflussung des Katalysators qualitativ gedeutet werden.

6 Literaturverzeichnis

- 1) H. S. Taylor Adv.in Catalysis I(1948) 1
- 2) A. Balandin Acta physicochim.USSR 14(1941)223;
C 41 II 446
- 3) G.-M. Schwab Trans.Farad.Soc.42(1946)689
- 4) G.-M. Schwab Z.El.Chem.59(1949)247
- 5) F. Hauffe, R. Glöck u.
H. H. Engel Z.physik.Chem.201(1952)223
- 6) G.-M. Schwab, J. Block Z.El.Chem.angew.phys.Chem.58(1954)
756
- 7) G.-M. Schwab "Handbuch d.Kat." V Bd2, G. Natta u.
R. Rigamonti "Die Mischkontakte" 412
- 8) P. F. Weiss Science(Wash.)123(1956)887-88
- 9) G.-M. Schwab, L. Rudolph
u. P. Rost Kolloid Z.68(1934)157
- 10) G.-M. Schwab, H. Schultes Z.physik.Chem.Abt.B 9(1930)265
- 11) W. Müller Diss.Univ.München 1956
- 12) G. Schultze Diss.Univ.München 1956
- 13) B. Schultze Diss.Univ.München 1958
- 14) G. Mutzbauer Diss.Univ.München 1958 oder
Naturwiss.46(1950)1, S. 13, 14
- 15) H. Riedel Adv.in Catalysis IX (1957) 1
- 16) G.-M. Schwab, R. Steeger,
H. W. Baumbach Z.physik.Chem.B 21(1933)65
- 17) G.-M. Schwab, H. Zorn Z.physik.Chem.B 32(1936)150
- 18) J. Block Diss.Univ.München(1956)
- 19) A. Klemenc "Reinherstellung von Gasen"
Springer Wien(1948)
- 20) H. H. Engel Wirtenschrift BASF
- 21) E. Schwarzenbach "Die komplex.Titr." Enke Stuttg.(1957)
- 22) H. H. Engel "Prakt.d.quant.Analyse" Leipzig(1954)
- 23) H. Michel Diss.Univ.München 1959
- 24) H. Wexted Adv.in Catalysis III(1951)127
- 25) H. Wexted Z.El.Chem.angew.phys.Chem.52(1954)
245-90
- 26) F. Bunbury, J. Tompkins Trans.Farad.Soc.52(1956)1609
- 27) R. Lühl, J. Wexted Z.El.Chem.u.angew.Physik 56(1952)
985

- 28) P. Sabatier Nobelpreisvortrag 1912. Aus A. Mittasch: "Lebensproblem u. Katalyse" Ebner Ulm (1947)
- 29) R. P. Eischens, W. A. Pliskin J. Chem. Phys. 24 (1956) 482
- 30) W. K. Hall Thesis, Univ. of Pittsburg (1956)
- 31) D. D. Eley Discuss. Farad. Soc. 8 (1950) 99
- 32) G. -M. Schwab, H. Götzeler Z. physik. Chem. N. F. 4 (1955) 149
- 33) F. Lihl, H. Wagner Z. f. El. Chem. u. angew. Phys. Chem. 56 (1952) 612
u. P. Zemsch
- 34) G. -M. Schwab Z. physik. Chem. Abt. A 171 (1934) 421
- 35) H. z. Strassen Z. physik. Chem. Abt. A 169 (1934) 81
- 36) G. -M. Schwab "Katalyse vom Standpunkt d. chem. Kinetik"
- 37) O. Toyama Proc. Imp. Acad. Tokio 11 (1935) 319
oder C 36 I, 3670
- 38) G. -M. Schwab Erg. exakt. Naturwiss. 7 (1928) 311
- 39) G. Brauer Handbuch der präp. anorg. Chemie Enke Stuttgart (1954)
- 40) C. Beeck Discuss. Faraday Soc. 8 (1950) 118
- 41) C. Schuster Z. physik. Chem. Abt. B 14 (1931) 249
- 42) O. Beeck Adv. in Catalysis II (1950) 151
- 43) D. Dowden, P. Reynolds Disk. Farad. Soc. 8 (1950) 134
- 44) R. J. Kokes, P. H. Emmett (to be published)
- 45) P. H. Emmett J. physik. Chem. 63 (1959) 449
- 46) W. M. Sachtler, G. Dorgello Z. f. physik. Chem. (Frankf.) 25 (1960) 69
- 47) P. W. Selwood J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4637
- 48) R. P. Eischens Z. f. El. Chem. 60 (1956) 787
- 49) H. Pickering, C. Eckström J. phys. Chem. 63 (1959)
- 50) J. Mignolet Disc. Farad. Soc. 8 (1950) 105 u. 326
- 51) J. Horiuti Z. f. physik. Chem. (1958) Nr. 15 S. 162
- 52) G. H. Twiggs Discuss. Farad. Soc. 8 (1950) 152
- 53) C. Kemball Adv. in Catalysis 11 (1959) 223
- 54) H. v. Raumbach, C. Wagner Z. physik. Chem. Abt. B 22, (1933) 199
- 55) E. Spenke "Elektronische Halbleiter" Springer Berlin (1956)
- 56) H. Polle Privatmitt., Dipl. Arbeit Univ. München in Vorber.
- 57) R. Arneth Z. f. Physik 155, (1959) 595-608

- 58) A.Eucken Z.El.Chem.angew.physik.Chem.54(1950)
108
- 59) E.Killmann Diss.Univ.München 1959
- 60) R.Klar Z.physik.Chem.Abt.A 168(1934)215
- 61) C.Wagner,K.Hauffe Z.El.Chem.angew.physik.Chem.45(1939)
409
- 62) O.Toyama Rev.Phys.Chem.Japan 11(1937)153 u.
C 38 I 3029
- 63) K.J.Laidler Discuss.Farad.Soc.8(1950)47
- 64) J.G.Foss,H.Eyring J.physik.Chem.62(1958)103
- 65) H.Noller Privatmitteilung:Diss.Univ.München
W.Schmatz(1960)
- 66) C.Wagner,K.Hauffe
- 67) P.H.Emmett: "Catalysis" Reinhold N.Y.(1956)Vol.3
zusammenfassender Artikel von D.Eley
- 68) G.-M.Schwab "Handbuch d.Katalyse" Bd 5 Springer
Wien 1957 - G.-M.Schwab,H.Noller,
J.Block,Kinetik der het.Katalyse S.246

L e b e n s l a u f

Am 19. September 1930 wurde ich als Sohn des Betriebswerkers Georg Mutzbauer und seiner Ehefrau Theresia geb. Bindl, in Schwandorf geboren. Nachdem ich 4 Jahre die Volksschule und 9 Jahre die Oberrealschule in Schwandorf besucht hatte (ein Jahr kriegsbedingte Unterbrechung), legte ich im Jahre 1951 das Abitur ab. Im Wintersemester 1951 begann ich mit dem Chemiestudium an der Phil.-Theol.-Hochschule in Regensburg (ehemals Außenstelle der Univ. München). Dort legte ich im Juli 1955 das Vordiplom-Examen ab. Im Juni 1957 unterzog ich mich der mündlichen Diplom-Hauptprüfung für Chemiker an der Universität München. Seit dieser Zeit bin ich am Physikalisch-Chemischen-Institut unter Anleitung des Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab mit der Ausführung der Diplom- und der jetzt vorliegenden Arbeit beschäftigt.

